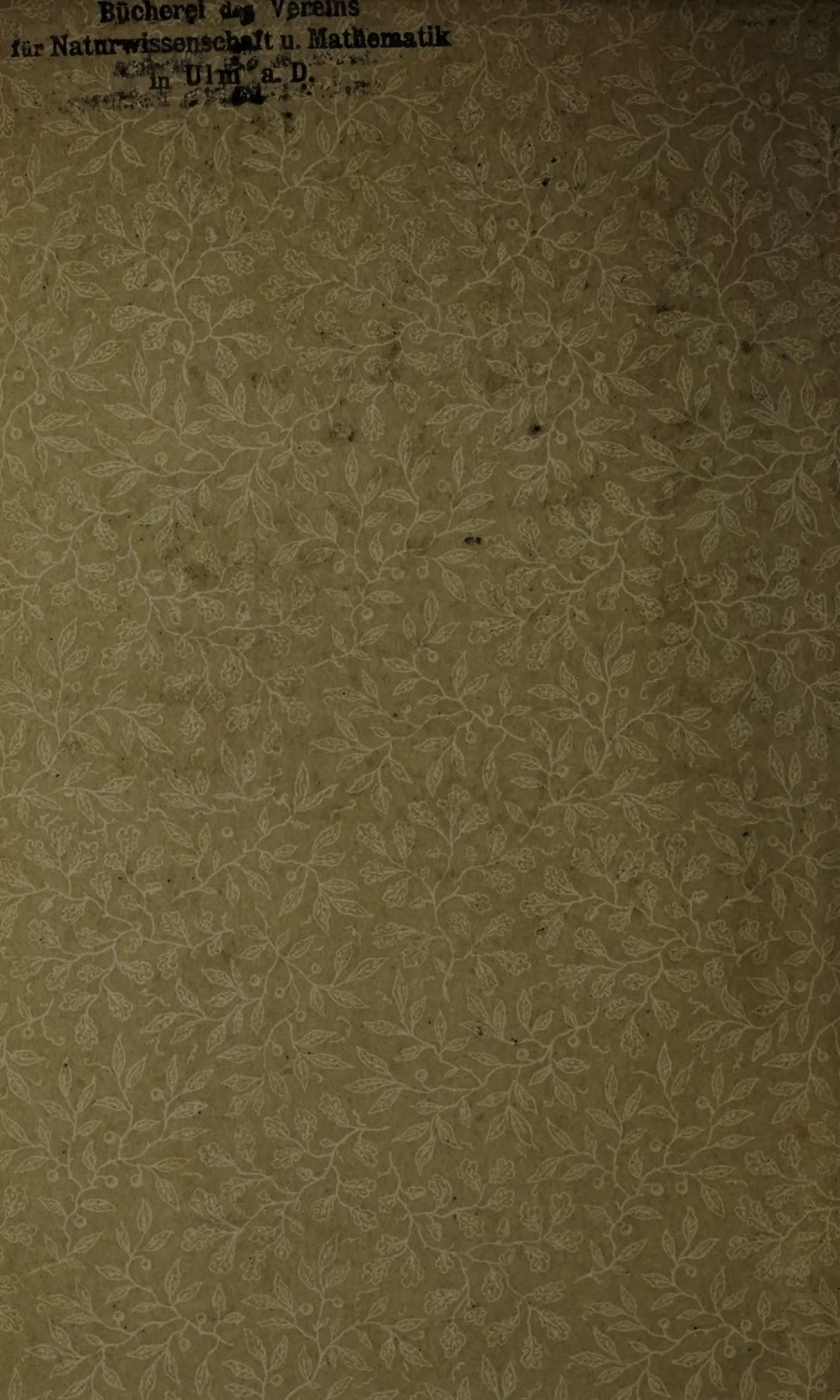
ADOLF von BAEYER'S

GESAMMELTE WERKE



ADOLF VON BAEYER'S

GESAMMELTE WERKE

ZWEITER BAND

ADOLF VON BAEYER'S

GESAMMELTE WERKE

HERAUSGEGEBEN

ZUR

FEIER DES SIEBZIGSTEN GEBURTSTAGES
DES AUTORS

VON

SEINEN SCHÜLERN UND FREUNDEN

ZWEITER BAND

MIT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1905


E.V.
Buch von Jul. Marx

VIII.

ÜBER DIE CHEMIE
DER
HYDROAROMATISCHEN VERBINDUNGEN, ABBAU DER MELLITHSÄURE UND DIE KONSTITUTION DES BENZOLS.

(FORTSETZUNG.)

---

191. Über die Hydrophtalsäuren.

(München; Ber. 21, 2271 [1888].)

Herr Michael kündigt in seiner Abhandlung „Zur Konstitution des Natriumacetessigäthers“ [1]) die Veröffentlichung von Versuchen an, die Herr Morrison auf seine Veranlassung über die Einwirkung von Salzsäure auf Hydrophtalsäure in Angriff genommen hat. Dies veranlaßt mich, zu bemerken, daß ich schon vor zwei Jahren eine erneute Untersuchung der Hydrophtalsäuren begonnen und weitere Versuche in Aussicht gestellt habe [2]). Herr Astié hat darauf auf meine Veranlassung zunächst die Hydrophtalsäure von Graebe und Born untersucht und ist zu dem Resultat gelangt, daß diese Säure ein Gemisch verschiedener Substanzen ist. Es gelang ihm, eine einheitliche, schön kristallisierende Dihydrosäure zu erhalten, welche durch Kochen mit Natriumamalgam und Wasser in ein Gemisch verschiedener Tetrahydrosäuren übergeführt wird, welches ich a. a. O. als Dihydrosäure beschrieben habe. Dabei hat sich herausgestellt, daß diese Säuren zum Teil sehr leicht in isomere Substanzen übergehen, wodurch das Studium derselben sehr erschwert wird.

Aus diesem Grunde ist die Bearbeitung der Hydrophtalsäuren noch nicht zum Abschluß gelangt, und ich möchte deshalb durch diese Zeilen Herrn Astié und mir das Recht zur weiteren Bearbeitung dieses Gegenstandes sichern. Ich kann dabei nicht unterlassen, zu bemerken, daß die Hauptschwierigkeit auf diesem Gebiet in der Konstatierung der Einheitlichkeit der Substanzen liegt, so daß die Angabe, eine Säure verwandele sich in eine andere, nur dann Wert hat, wenn dieser Punkt völlig sicher gestellt ist.

Dem Gesagten möchte ich schließlich noch hinzufügen, daß ich bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Terephtalsäure, welche dem Abschluß nahe sind, auch auf bewegliche Formen gestoßen bin, bei denen die Umlagerung der doppelten Bindung mit großer Leichtigkeit stattfindet, so daß es jetzt schon erwiesen ist, daß die Hydroderivate der Benzoldicarbonsäuren in zwei Arten von ineinander überführbaren, isomeren Zuständen auftreten, von denen die eine durch die geometrische Lagerung der Carboxylgruppen, die andere durch die Stellung der doppelten Bindungen bedingt wird.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem., N. F. 37, 492. — [2]) Ber. 19, 1807, 1810.

192. Über die Konstitution des Benzols.

Zweite Abhandlung.

(München; Lieb. Ann. 251, 257 [1889].)

Über die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure.

(Fortsetzung.)

In der vorliegenden Fortsetzung[1]) der Untersuchung über die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure sind sechs neue Glieder dieser Gruppe beschrieben, so daß die Gesamtzahl derselben sich jetzt auf zehn beläuft. Diese zehn Säuren zeigen in dem Grade ins kleinste Detail das Verhalten der ungesättigten und gesättigten Säuren der Fettreihe, daß es möglich gewesen ist, auf Grund der bei den Hydroterephtalsäuren gemachten Beobachtungen neue Reaktionen bei den ungesättigten Säuren der Fettreihe vorherzusagen. Die ungesättigten Hydroterephtalsäuren enthalten demnach außer den einfachen nur doppelte Bindungen und gehören nicht in die Gruppe der aromatischen, sondern in die der Fettkörper. Die Isomerien, welche die Hydroterephtalsäuren zeigen, sind teils durch die Stellung der doppelten Bindungen, teils durch relative geometrische Isomerie bedingt und lassen zehn verschiedene Formen als möglich erscheinen. Es sind also alle theoretisch möglichen Hydroterephtalsäuren wirklich dargestellt worden.

Weniger erfolgreich sind meine Bemühungen, die Konstitution des Benzols zu ermitteln, gewesen, indem es mir nicht gelang, unter den zahllosen beobachteten Tatsachen eine einzige aufzufinden, welche gestattete, dies Problem in definitiver Weise zu lösen.

In der ersten Abhandlung habe ich die Kekulésche Formel wegen des Verhaltens der Benzolverbindungen gegen Permanganat für unwahrscheinlich erklärt und anstatt derselben die „zentrische Formel" vorgeschlagen, welche von der Clausschen[2]) dadurch abweicht, daß sie keine zentralen Bindungen enthält. Da jetzt aber durch die weiter unten zu erwähnende am Phenanthren gemachte Beobachtung jener Einwand gegen die Kekulésche Theorie fortfällt, vermag ich nicht mehr in der zentrischen Formel einen besseren Ausdruck für die bei der Reduktion der Terephtalsäure beobachteten Tatsachen zu erblicken.

I. Theorie der Reduktionsprodukte der Terephtalsäure.

Das wichtigste Ergebnis der in der ersten Abhandlung niedergelegten Beobachtungen, welches durch die Fortsetzung der Unter-

---

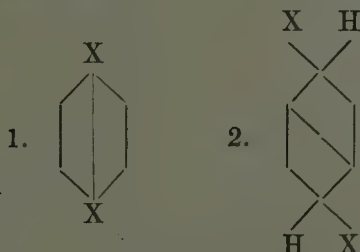
[1]) Erste Abhandlung Bd. I, S. 930. — [2]) Auch nach der neuerdings gegebenen Interpretation; vgl. Claus, Journn. f. prakt. Chem. 37, 455.

suchung vollkommene Bestätigung erfahren hat, ist der Umstand, daß alle Reduktionsprodukte der Terephtalsäure den Charakter gesättigter oder ungesättigter Säuren der Fettreihe an sich tragen. Da ferner nur die Hexahydrosäure einer gesättigten Säure gleicht, können die wasserstoffärmeren Säuren nicht eine — der gewöhnlichen einfachen Kohlenstoffbindung entsprechende — Parabindung enthalten, wie man sie in einigen Terpentinölen angenommen hat, sondern nur eine solche, welche durch ihre geringe Festigkeit der doppelten ähnlich ist.

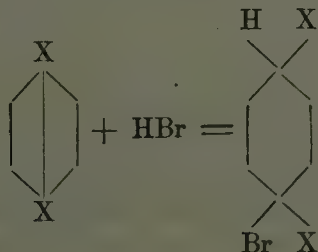
Die Annahme einer derartigen leicht sprengbaren Parabindung in den Hydroterephtalsäuren entspricht der Diagonalformel des Benzols von Claus und ist von vornherein nicht von der Hand zu weisen, da man im Phenanthren und im Anthracen zwei Körper kennt, welche eine Ortho- und eine Parabindung von ganz gleichem Charakter enthalten. Eine genauere Betrachtung der Additionsprodukte von Bromwasserstoff und Brom zu den Tetra- oder Dihydrosäuren beweist indessen das Nichtvorhandensein einer Parabindung auf das Deutlichste.

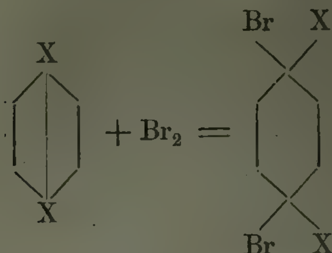
1. Die Tetrahydroterephtalsäuren enthalten keine Parabindung.

Die beiden möglichen Formeln für Tetrahydroterephtalsäuren mit einer Parabindung sind folgende:

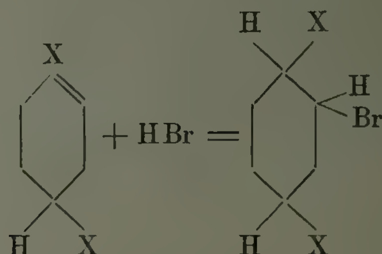


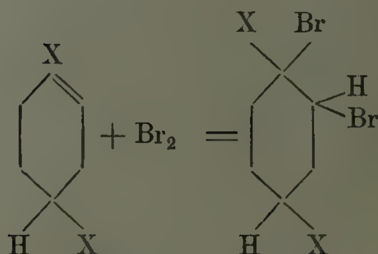
Enthielte nun die in der ersten Abhandlung Δ^1-Tetrahydrosäure genannte Substanz eine Parabindung, so würde ihr die Formel 1 zukommen, da sie aus der durch Substitution gebildeten α-Monobromhexahydrosäure gebildet wird. Bei der Addition von Bromwasserstoff würde sie demnach die ursprüngliche α-Monobromsäure, und bei der Aufnahme von Brom die durch Substitution entstehende $\alpha\alpha'$-Dibromhexahydrosäure liefern.





Dies ist nun aber nicht der Fall, da in der ersten Abhandlung der Beweis geliefert worden ist, daß die Reaktion in folgendem Sinne verläuft:



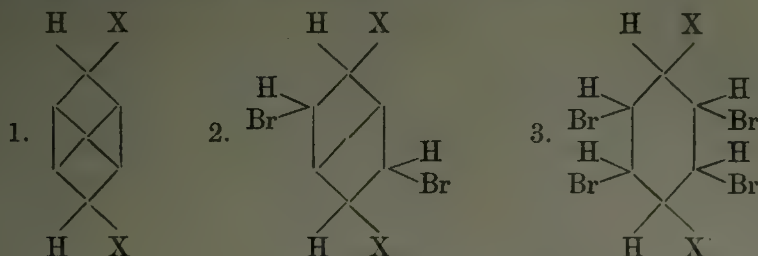


Die als Δ^2-Tetrahydrosäure beschriebene Säure würde ferner im Falle, daß eine Parabindung darin vorkäme, der Formel 2 entsprechen und mit Brom ein Additionsprodukt liefern, in welchem die beiden Bromatome in der Parastellung stehen. Da nun die Δ^2-Tetrahydrosäure ein Dibromid liefert, welches durch Eisessig und Zinkstaub die ursprüngliche Säure regeneriert, während das die beiden Bromatome in der Parastellung enthaltende Dibromsubstitutionsprodukt der Hexahydrosäure dabei Hexahydrosäure liefert, so können die beiden Bromatome in dem Additionsprodukte nicht in der Parastellung stehen, und folglich muß die Δ^2-Tetrahydrosäure ebenso wie die Δ^1-Tetrahydrosäure eine doppelte Bindung enthalten.

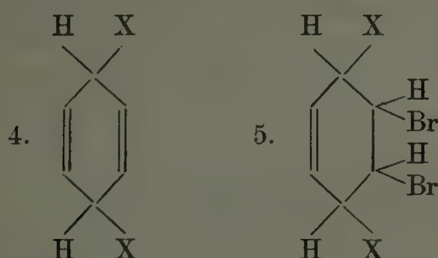
2. Die Dihydroterephtalsäuren enthalten keine Parabindungen.

Das erste Reduktionsprodukt der Terephtalsäure, das als $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure beschrieben werden wird, addiert in Form des Methyläthers nach den später zu veröffentlichenden Beobachtungen des Herrn Herb

2 und 4 At. Brom. Enthielte nun diese Säure zwei Parabindungen, so würden die Bromide folgendermaßen zu formulieren sein:



während bei Annahme von doppelten Bindungen nur das Tetrabromid die gleiche Zusammensetzung 3 haben würde:



Betrachtet man nun zunächst die beiden isomeren Formen 2 und 5 des Dibromides, so müßte die Formel 2 bei der Behandlung der Substanz mit Eisessig und Zinkstaub die Entstehung einer Tetrahydrosäure, die Formel 5 dagegen die Rückbildung der ursprünglichen Dihydrosäure erwarten lassen. Letzteres ist nun in der Tat der Fall.

In bezug auf das Tetrabromid führen zwar beide Formeln 1 und 4 zu demselben durch 3 ausgedrückten Resultat, indessen läßt sich doch auch hier die Unrichtigkeit der Paraformel 1 nachweisen. Da nämlich bei der Reduktion der durch Substitution entstandenen Paradibromsäure die Bromatome durch Wasserstoff ersetzt werden, so muß im Falle der Eliminierung des Broms dieses von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen austreten, d. h., es muß bei der Reduktion eine Dihydrosäure mit zwei doppelten Bindungen entsprechend der Formel 4 entstehen, welche verschieden von der durch Formel 1 dargestellten Säure mit zwei Parabindungen ist. Die nachgewiesene Identität des Reduktionsproduktes des Tetrabromides mit der ursprünglichen Säure beweist demnach ebenfalls die Unzulässigkeit der Annahme von Parabindungen.

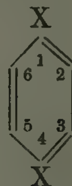
Dieser Beweis kann bei der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure genau in derselben Weise geführt werden, dagegen liegt für die beiden anderen Isomeren noch nicht genügendes experimentelles Material vor. Dies ist indessen nicht von großem Belang, da alle Bedenken in dieser Beziehung durch die weiter unten vorgenommene Vergleichung des Verhaltens der Di-

hydroterephtalsäuren und der ungesättigten fetten Säuren, namentlich der Muconsäurederivate, beseitigt werden. Eine so vollkommene Übereinstimmung, wie dort konstatiert werden wird, ist nur bei analog konstituierten Körpern möglich, und es darf daher wohl als bewiesen angesehen werden, daß die Hydroterephtalsäuren nur doppelte und keine Parabindungen enthalten.

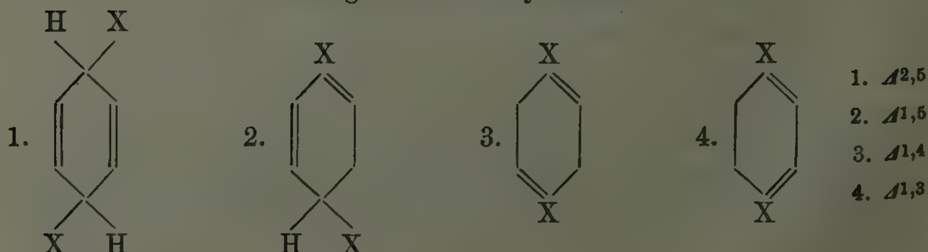
Eine unmittelbare Folge dieses Satzes ist der erfreuliche Umstand, daß alle denkbaren Hydroterephtalsäuren wirklich dargestellt worden sind.

Vor der Aufzählung derselben möchte ich die Nomenklatur, der ich mich in der ersten Abhandlung bedient habe, in Erinnerung bringen. Bezeichnet man die Kohlenstoffatome des Benzols, im Sinne des Zeigers der Uhr den Ring umkreisend mit den Zahlen 1 bis 6, so kann man die doppelten Bindungen mit einer einfachen Zahl ausdrücken, wenn man diejenige Zahl als Index wählt, welche dem ersten Kohlenstoffatom der doppelten Bindung im Sinne der Bewegung zukommt. Δ^1 bedeutet daher eine doppelte Bindung zwischen dem ersten und dem zweiten Kohlenstoffatom usw. Die einzige Art der geometrischen Isomerie, der ich begegnet bin, kann man so erklären, daß die beiden Carboxyle einmal auf der einen Seite der Ringebene befindlich sind, ein andermal diesseits und jenseits. Ich habe für die Bezeichnung dieser Isomerie die Ausdrücke Γ^{cis} und Γ^{cistrans} gewählt. Folgende Formeln stellen nun die Zusammensetzung aller, unter der Voraussetzung, daß nur doppelte Bindungen vorkommen, denkbaren Hydrosäuren dar. Weiter unten wird dann gezeigt werden, daß diese zehn Formeln zugleich in der ungezwungensten Weise das Verhalten der vier in der ersten und der sechs in der zweiten Abhandlung beschriebenen Hydrosäuren ausdrücken.

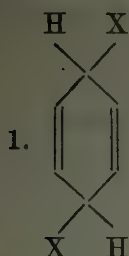
Terephtalsäure:

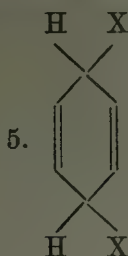


Stellungsisomere Dihydrosäuren:



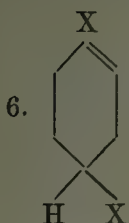
Geometrisch isomere Dihydrosäuren:

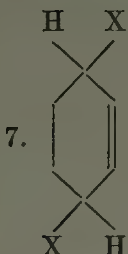
1. 

5. 

1. $\Gamma^{cistrans}$ $\Delta^{2,5}$
5. Γ^{cis} $\Delta^{2,5}$

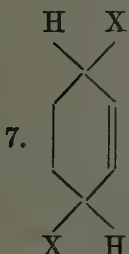
Stellungsisomere Tetrahydrosäuren:

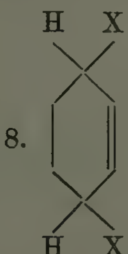
6. 

7. 

6. Δ^{1}
7. Δ^{2}

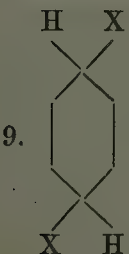
Geometrisch isomere Tetrahydrosäuren:

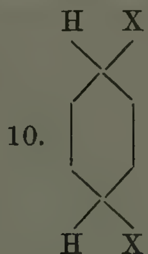
7. 

8. 

7. $\Gamma^{cistrans}$ Δ^{2}
8. Γ^{cis} Δ^{2}

Geometrisch isomere Hexahydrosäuren:

9. 

10. 

9. $\Gamma^{cistrans}$
10. Γ^{cis}

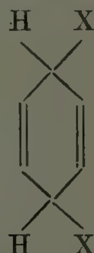
Γ^{cis} und $\Gamma^{cistrans}$ $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure, das erste und einzige direkte Reduktionsprodukt der Terephtalsäure.

Bei einer genaueren Untersuchung der Bedingungen, unter denen die Terephtalsäure durch Natriumamalgam reduziert wird, hat sich herausgestellt, daß die in der ersten Abhandlung beschriebene Dihydrosäure $\Delta^{1,4}$, welcher damals irrtümlicherweise die Bezeichnung $\Delta^{1,5}$ bei-

gelegt wurde, nicht das ursprüngliche Reduktionsprodukt ist, indem sie ihre Entstehung erst einer durch die Natronlauge bewirkten Umlagerung der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure verdankt. Beseitigt man nämlich den störenden Einfluß derselben durch Umschütteln, Abkühlen und Einleiten von Kohlensäure, so entsteht eine von der zuerst beschriebenen Dihydrosäure gänzlich verschiedene isomere Substanz in einer schwerer und in einer leichter löslichen Form von ganz gleichem chemischen Verhalten. Da dieser Umstand nur durch geometrische Isomerie zu erklären ist, muß dieser Säure die Formel $\Delta^{2,5}$ zukommen, indem, wie ein Blick auf die Tabelle lehrt, von den vier möglichen Dihydrosäuren nur diese eine der für das Zustandekommen einer geometrischen Isomerie notwendigen Bedingung, zwei Wasserstoffatome in der $\alpha\alpha'$-Stellung zu enthalten, genügt.

Das chemische Verhalten bestätigt diese Annahme völlig.

1. Eine Säure von der Konstitution:



wird aller Wahrscheinlichkeit nach von Natriumamalgam nicht reduziert werden, da die doppelten Bindungen nicht direkt mit den Carboxylen in Verbindung stehen. Nun wird die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure in der Tat in der Kälte nicht von Natriumamalgam angegriffen; wie dieses Reagens in der Wärme wirkt, entzieht sich der Beobachtung, weil dabei eine Umlagerung eintritt.

Da der Umstand, ob Natriumamalgam eine in einer Säure befindliche doppelte Bindung reduzieren kann oder nicht, für die vorliegende Untersuchung von großer Bedeutung ist, erscheint eine Zusammenstellung der wichtigsten Beobachtungen auf diesem Gebiete erforderlich.

Einbasische Säuren, bei denen doppelt gebundener Kohlenstoff direkt mit dem Carboxyl verbunden ist, werden von Natriumamalgam reduziert. Ist mit dem doppelt gebundenen Kohlenstoff eine negative Gruppe verbunden, so wird die Reduktion erleichtert, im umgekehrten Fall erschwert.

So wird z. B. Acrylsäure leicht zu Propionsäure reduziert, ebenso die einen negativen Rest enthaltende Phenylacrylsäure (Zimtsäure), während die einen positiven Rest enthaltende Methylacrylsäure (α-Crotonsäure) langsam reduziert wird.

In bezug auf die Reduktion der α-Crotonsäure gibt Bulk[1]) an, daß diese Säure von Natriumamalgam durch mehrtägige Digestion in

[1]) Lieb. Ann. **139**, 66.

Buttersäure übergeführt wird. Ich kann diese Beobachtung bestätigen und füge hinzu, daß die Reduktion in der Kälte äußerst langsam verläuft, aber beim Kochen schon nach fünf Stunden vollendet ist.

Hiernach ist die Angabe von Fittig[1]) zu korrigieren, daß die Crotonsäure nach mehrtägiger Behandlung auf dem Wasserbade mit Natriumamalgam ganz unverändert bleibt. Dasselbe gilt von Beilsteins Handbuch[2]), wo diese letztere Angabe aufgenommen ist.

(Ich bemerke übrigens hierbei, daß die Permanganatmethode[3]) diese Untersuchungen ganz außerordentlich erleichtert.)

Die Anwesenheit zweier Carboxyle[4]) begünstigt die Wasserstoffaufnahme, so wird Fumarsäure sehr leicht reduziert. Ist das zweite Carboxyl durch eine positive Gruppe von der doppelten Bindung getrennt, so wird die Reduktion verlangsamt, wie bei der Überführung der $\Delta^{\alpha,\beta}$-Hydromuconsäure[5]) in Adipinsäure.

2. Die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure addiert nicht nur als Äther, sondern auch im freien Zustande 4 At. Brom unter starker Erwärmung. Es spricht dies für die Anwesenheit von zwei doppelten Bindungen.

3. Die $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure enthält zwei Wasserstoffatome sehr locker gebunden, was aus folgenden Tatsachen hervorgeht:

a) Der Methyläther, welcher bei 77° schmilzt, geht ganz glatt und ohne Färbung bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Wasserstoffverlust in den bei 140° schmelzenden Terephtalsäureäther über, was bei den drei isomeren Äthern nicht beobachtet wird. Der $\Delta^{1,5}$-Dihydroäther verharzt nämlich von selbst, der $\Delta^{1,3}$-Dihydroäther bräunt und verschmiert sich bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade und der $\Delta^{1,4}$-Dihydroäther sublimiert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt unverändert.

b) Permanganat oxydiert die in Soda gelöste $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure zu Terephtalsäure, eine Erscheinung, die ebenfalls bei keinem anderen Reduktionsprodukt eintritt.

c) $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure reduziert salpetersaures Silber mit oder ohne Ammoniakzusatz beim Erwärmen mit der größten Leichtigkeit. Nur die $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure verhält sich ähnlich, indem sie ebenfalls ammoniakalisches Silbernitrat reduziert, aber bedeutend langsamer.

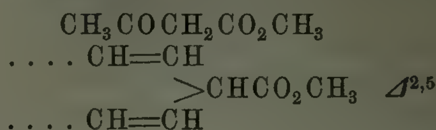
Dieses auffallende und gänzlich von dem der isomeren Säuren abweichende Verhalten erklärt sich durch folgende Betrachtung.

In der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure ist das mit dem Carboxyl und einem Wasserstoffatom verbundene Kohlenstoffatom außerdem mit zwei doppelten Bindungen verknüpft, welche infolge ihrer negativen Natur dem Wasserstoff eine ähnliche Beweglichkeit verleihen, wie dies beim

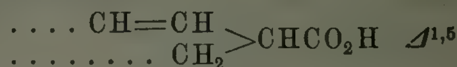
---

[1]) Ber. 9, 1195. — [2]) Zweite Auflage I, S. 474 und 476. — [3]) Erste Abhandlung, S. 960. — [4]) Wasserstoffarme Kohlenwasserstoffe wirken wie ein Carboxyl negativ machend, derselbe Einfluß, den Ostwald bei der Leitungsfähigkeit für den galvanischen Strom gefunden hat. Abhandl. d. Sächs. Ges. d. Wiss. 1889. — [5]) Vgl. weiter unten.

Acetessigäther, dem Benzylcyanid[1]) und vielen Körpern von der allgemeinen Formel $\overline{R}CH_2\overline{R}$ der Fall ist.



In der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure ist mit dem α-Kohlenstoffatom nur eine doppelte Bindung verknüpft:



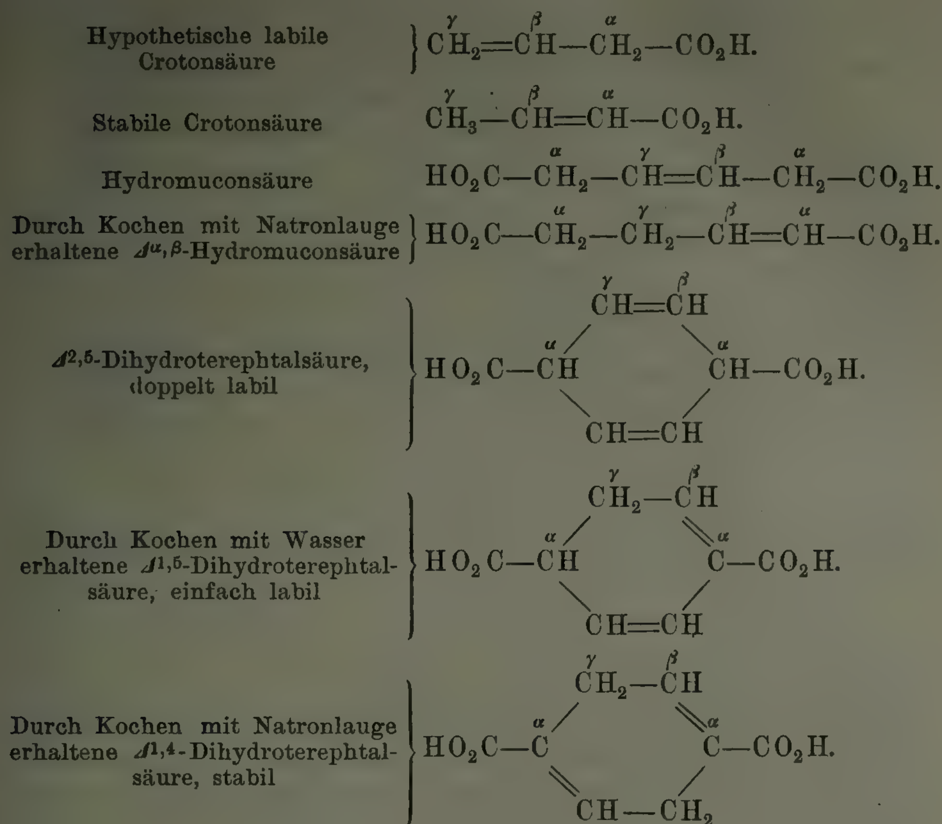
und deshalb reduziert diese Säure ammoniakalisches Silbernitrat langsamer.

4. Die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure ist endlich durch ihre große Neigung zur Umlagerung ausgezeichnet, indem sie schon durch kurzes Kochen ihrer wässerigen Lösung in die isomere $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure übergeführt wird. Dieser Vorgang entspricht vollständig der Umlagerung der noch nicht bekannten $\Delta^{\beta,\gamma}$-Crotonsäure in die $\Delta^{\alpha,\beta}$-Crotonsäure[2]), welche bei der Darstellung der letzteren aus Allylcyanid entweder schon in ihrem Nitril oder erst in der Säure vor sich gehen muß. Da die Existenz der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure beweist, daß die doppelte Bindung in der β,γ-Stellung vorkommen kann, habe ich in der Gruppe der fetten Säuren nach einer solchen gesucht und sie in der Tat in der Hydromuconsäure gefunden. In dieser Säure habe ich früher[3]) eine doppelte Bindung in der α,β-Stellung angenommen, weil sie bei der Reduktion der Dichlormuconsäure und der Diacetylendicarbonsäure entsteht, welche beide die doppelte resp. dreifache Bindung in der α,β-Stellung enthalten. Dieser Schluß ist aber unrichtig, da Hydromuconsäure nach Untersuchungen, welche ich im Verein mit Herrn Rupe angestellt habe, die doppelte Bindung in der β,γ-Stellung enthält und bei der Behandlung mit warmer Natronlauge dieselbe Umwandlung erleidet, welche bei der Crotonsäure aus theoretischen Gründen angenommen wird, eine Umlagerung, die übrigens wahrscheinlich bei allen ungesättigten Säuren beobachtet werden wird, da dieselben bekanntlich beim Schmelzen mit Kali stets Essigsäure liefern[4]).

Da nun die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure die doppelte Bindung zweimal in der labilen β,γ-Stellung enthält, muß sie auch zweimal hintereinander eine Umlagerung erfahren können, indem erst die eine und dann die andere doppelte Bindung in die der Carboxylgruppe benachbarte Stellung wandert. Dies ist nun auch wirklich der Fall, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

---

[1]) Victor Meyer, Ber. 20, 534, 2944. — [2]) $\Delta^{\alpha,\beta}$ bedeutet eine doppelte Bindung zwischen den α- und β-Kohlenstoffatomen. — [3]) Ber. 18, 680. — [4]) Vgl. unter anderem auch Saytzeff, Journ. f. prakt. Chem. 37, 269, über feste Ölsäure.



$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure.

Diese Säure, deren Konstitution nach den eben angestellten Betrachtungen nicht zweifelhaft sein kann, besitzt außer den allen Dihydro- und Tetrahydrosäuren gemeinschaftlichen Eigenschaften, Brom zu addieren, Permanganat zu reduzieren usw., noch folgende besondere Eigentümlichkeiten.

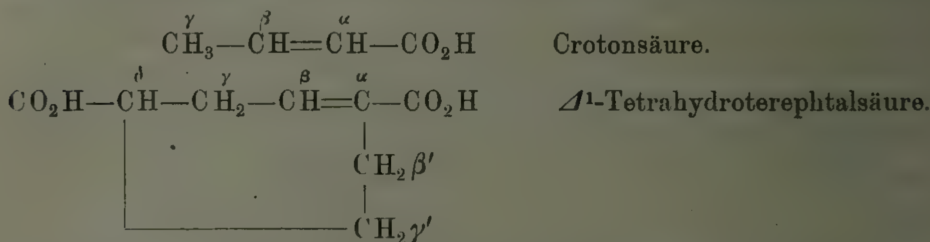
1. Sie entsteht aus der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure durch Kochen mit Wasser und wird von Natronlauge in der Kälte langsam, beim Kochen sofort in die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure übergeführt.

2. Natriumamalgam reduziert die Säure in der Kälte zu Δ^{2}-Tetrahydrosäure. Die Reduktion findet etwas langsamer statt als bei der Terephtalsäure, indem sie unter Bedingungen, wo letztere $^1/_2$ Stunde erfordert, etwa $1^1/_2$ Stunden dauert.

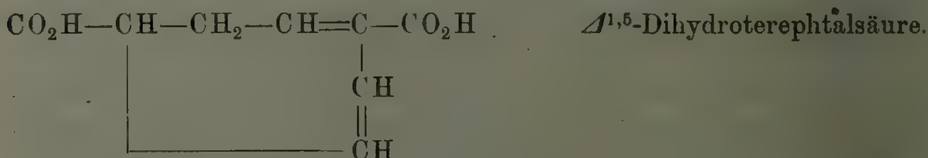
Die Fähigkeit der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure, in der Kälte reduziert zu werden, welche wegen des später zu erörternden Verhaltens der Isophtalsäure von besonderem Interesse ist, läßt sich folgendermaßen erklären.

Bei der Besprechung des Verhaltens der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure gegen Natriumamalgam ist schon erwähnt worden, daß die erste Bedingung für die Reduktionsfähigkeit einer doppelten Bindung ihr unmittelbarer Zusammenhang mit dem Carboxyl ist. Dieser Umstand allein genügt

indessen nicht bei den Derivaten der Terephtalsäure, da die Δ^1-Tetrahydrosäure selbst in der Wärme von Natriumamalgam kaum reduziert wird. Vergleicht man dieses Verhalten mit dem der Crotonsäure, so erscheint es anfangs befremdend, daß das zweite Carboxyl nicht so viel negativen Einfluß auf die doppelte Bindung hat, um sie wenigstens ebenso leicht reduzierbar zu machen, wie die der Crotonsäure, bei näherer Betrachtung der von Ostwald a. a. O. erhaltenen Resultate verschwindet indessen jede Schwierigkeit, da derselbe an vielen Beispielen nachgewiesen hat, wie sehr die Entfernung des Carboxyls und die Anwesenheit von mit Wasserstoff gesättigtem Kohlenstoff abschwächend auf die Affinitätsgröße einer Säure einwirkt. Ein Vergleich der Δ^1-Tetrahydrosäure mit der Crotonsäure wird dies deutlich machen:



Entzieht man nun den beiden Kohlenstoffatomen β' γ' zwei Wasserstoffatome, so tritt die doppelte Bindung $\alpha\beta$ in Verbindung mit einer negativen Gruppe $\Delta^{\beta'\gamma'}$ und damit sind alle Bedingungen für die leichte Reduzierbarkeit der doppelten Bindung α, β erfüllt.



Es bestätigt sich also hier wieder der Satz, daß alle Einflüsse, welche die sauren Eigenschaften eines Carboxyls vergrößern, in demselben Sinne auf die Reduktionsfähigkeit der damit verbundenen doppelten Bindung einwirken.

3. Der Methyläther der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure, welcher frisch bereitet gut kristallisiert, verwandelt sich von selbst in eine harzige Masse, ein Verhalten, das auch beim Itaconsäureäther beobachtet worden ist. Da letzterer ein β-Carboxylderivat der labilen $\Delta^{\beta,\gamma}$-Crotonsäure ist, beruht dieser Umstand wahrscheinlich in beiden Fällen auf dem Vorhandensein der labilen $\Delta^{\beta,\gamma}$ doppelten Bindung.

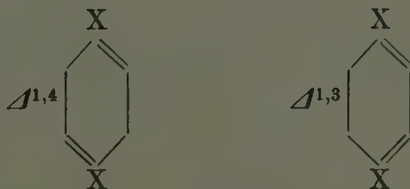
Von besonderem Interesse ist dies Verhalten in bezug auf die Chemie des Terpentinöls. Eine Übertragung der bei dem Studium der reduzierten Säuren gemachten Erfahrungen auf die Lehre von diesem Kohlenwasserstoff ist nämlich ohne weiteres nicht möglich, weil die Ersetzung der negativen Carboxylgruppe durch die positive Methyl- und Propylgruppe eine vollständige Veränderung in den Festigkeitsverhält-

nissen mit sich bringen muß. Da nun aber die Äthergruppe CO_2CH_3 in der Mitte zwischen dem Carboxyl und einem Alkyl steht, so liegt in dem eigentümlichen Verhalten der Äther der Hydroterephtalsäuren ein Fingerzeig, wie man vorzugehen hat, um die auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen zur Aufklärung der noch so rätselhaften Chemie des Terpentinöls zu benutzen.

$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure.

Diese Säure, welche die stabilste Form der Dihydrosäuren ist und aus den drei anderen durch Kochen mit Natronlauge gewonnen werden kann, ist in der ersten Abhandlung irrtümlicherweise als $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure beschrieben worden. Sie entsteht aus der Terephtalsäure direkt bei der Reduktion mittelst Natriumamalgam, wenn man bei etwas erhöhter Temperatur arbeitet oder längere Zeit stehen läßt, da das ursprüngliche Reduktionsprodukt — die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure — sich schon beim Stehen der Lösung in Natronlauge in diese Säure umwandelt. Hierdurch wird auch die Angabe von Mohs[1], die Dihydroterephtalsäure sei schwer löslich und reduziere Silberoxyd, erklärlich, er hatte eben ein Gemenge von der schwerlöslichen $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure mit den Silberoxyd reduzierenden Isomeren $\Delta^{1,5}$ und $\Delta^{2,5}$ unter den Händen gehabt, wie man es stets erhält, wenn man kleinere Mengen Terephtalsäure mit Natriumamalgam in der gewöhnlichen Weise reduziert.

Die Formel der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure ist oben durch die Annahme abgeleitet worden, daß die doppelten Bindungen aus der labilen $\Delta^{\beta,\gamma}$- in die stabile $\Delta^{\alpha,\beta}$-Stellung wandern. Ein Blick auf die oben gegebene Zusammenstellung der Formeln genügt, um es wahrscheinlich zu machen, daß die beiden $\Delta^{\alpha,\beta}$-Bindungen in der $\Delta^{1,4}$- und nicht in der $\Delta^{1,3}$-Anordnung sich befinden:



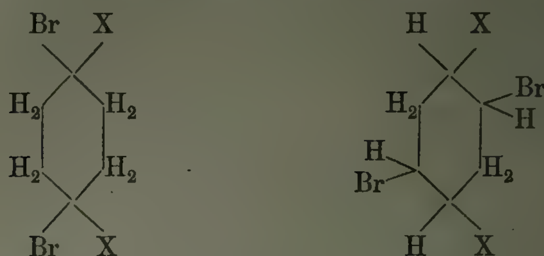
Ein direkter Beweis dafür wird aber weiter unten durch den Nachweis geliefert werden, daß die $\Delta^{1,3}$-Säure von der vorliegenden verschieden ist.

Der ausführlichen Beschreibung der Säure in der ersten Abhandlung ist noch folgendes hinzuzufügen:

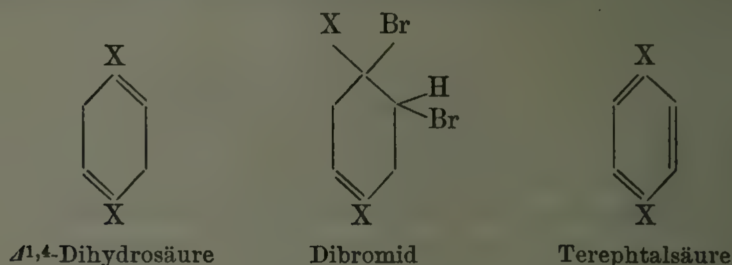
1. Nach der neuen Formel dieser Säure kann das Dihydrobromid nur ein Paradibromsubstitutionsprodukt — 2,5-Dibromhexahydrosäure — sein, da das Brom bei der Addition zu der in der $\alpha.\beta$-Stellung befind-

[1]) Vgl. Lieb. Ann. 245, 142.

lichen doppelten Bindung in die β-Stellung tritt. Es sind demnach die zwei überhaupt möglichen Paradibromsubstitutionsprodukte bekannt, welche beide mit Zinkstaub und Eisessig Hexahydrosäure liefern:

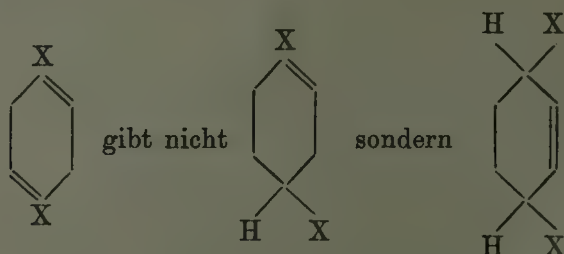


2. Nach der früher angenommenen $\Delta^{1,5}$-Formel war die Bildung der Terephtalsäure beim Behandeln des Dibromids mit Alkalien schwer verständlich. Die neue Formel beseitigt diese Schwierigkeit und führt ungezwungen zu der Kekuléschen Benzolformel:



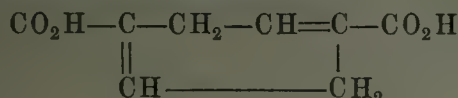
$\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure Dibromid Terephtalsäure

3. Schwieriger ist das Verhalten der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure gegen Natriumamalgam zu erklären. Läßt man die Säure mit dem Amalgam bei gewöhnlicher Temperatur einen oder mehrere Tage stehen, so bleibt der größte Teil unverändert, und nur wenige Prozente derselben werden in eine leicht lösliche Säure übergeführt, welche sich bei der genaueren Untersuchung als ein Gemisch der beiden geometrisch isomeren Δ^{2}-Tetrahydrosäuren herausgestellt hat, während man nach der Konstitution der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure das Auftreten der Δ^{1}-Tetrahydrosäure hätte erwarten sollen:



Aufschluß über den wahrscheinlichen Verlauf dieses Vorganges geben folgende Betrachtungen. Die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure ist vermutlich in der Kälte ebensowenig reduzierbar wie die Δ^{1}-Tetrahydrosäure, was

durch die Trennung der beiden negativen Gruppen $CO_2H—CH{=}CH$ durch positive CH_2-Gruppen erklärlich wird:



und ferner durch den Umstand, daß die negative Wirkung der mit dem doppelt gebundenen Kohlenstoff verbundenen Carboxyle durch die positive des ebenfalls daran hängenden Methylens teilweise aufgehoben wird.

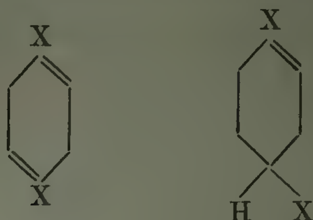
Andererseits befinden sich die doppelten Bindungen einer ungesättigten, in überschüssigem Alkali gelösten Säure wahrscheinlich in einer fortwährenden dem Dissoziationszustande ähnlichen Bewegung, welche sich durch Aufnahme und Abspaltung von Wasser äußert. Die Anzahl der Moleküle, welche sich in diesem Zustande befindet, dürfte nicht allein von der Temperatur, sondern auch von dem befestigenden oder schwächenden Einfluß der übrigen Atome des Moleküls abhängen. Das aufgenommene Wasser bleibt entweder gebunden — Acrylsäure gibt nach Linnemann und Erlenmeyer [1]) beim Kochen mit Natronlauge Hydracrylsäure, Fumarsäure nach Loydl [2]) Äpfelsäure — oder es wird wieder abgespalten unter Rückbildung derselben oder einer isomeren ungesättigten Säure. Wendet man diese Prinzipien, welche schon seit lange angenommen werden, um die Wanderung der doppelten Bindung zu erklären, auf die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure an, so ist es klar, daß das aufgenommene Wasser bei den meisten Molekülen wieder in derselben Weise abgespalten wie es aufgenommen wird, da die ursprüngliche Stellung der doppelten Bindung die stabilste ist.

Nimmt man nun an, daß eine gewisse Anzahl von Molekülen das Wasser in der Weise abspaltet, daß die labile $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure entsteht, so wird sich dies bei Abwesenheit von Natriumamalgam der Beobachtung entziehen müssen, weil die gebildete $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure durch die Natronlauge auch bei gewöhnlicher Temperatur in die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure zurückgeführt wird. Ist Natriumamalgam aber zugegen, so reduziert dasselbe jedes entstandene Molekül der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure zu Δ^{2}-Tetrahydrosäure, welche der Einwirkung der Natronlauge besser widersteht. So erklärt sich die Langsamkeit der Reduktion in der Kälte und zugleich die Bildung der Δ^{2}-Tetrahydrosäure. Operiert man in der Wärme, so geht die Reduktion zwar schneller — beim Siedepunkt der konzentrierten Natronlauge und 10 g Substanz über drei Stunden — aber doch immer so langsam, daß man zweifelhaft bleiben kann, ob eine direkte Reduktion zur Δ^{1}-Tetrahydrosäure, wie bei der Überführung der Crotonsäure in Buttersäure, oder eine indirekte stattfindet, welche dem Vorgang in der Kälte entspricht. Ist letzteres der

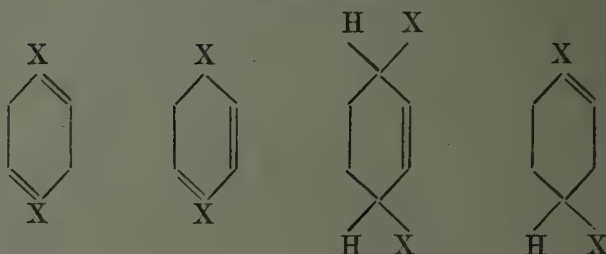
[1]) Lieb. Ann. 192, 80. — [2]) Ber. 9, 925.

Fall, so kann es nicht auffallen, daß in der Wärme nur Δ^1-Tetrahydrosäure erhalten wird, da sich die Δ^2-Tetrahydrosäure beim Kochen mit Natronlauge schnell in die erstere umwandelt.

Direkte Reduktion der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure.



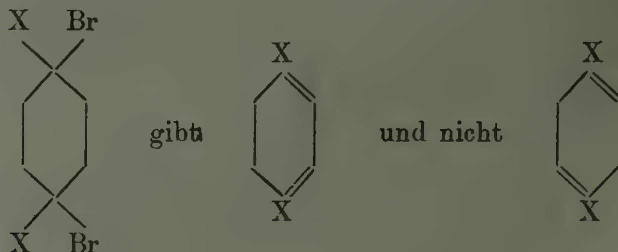
Indirekte:



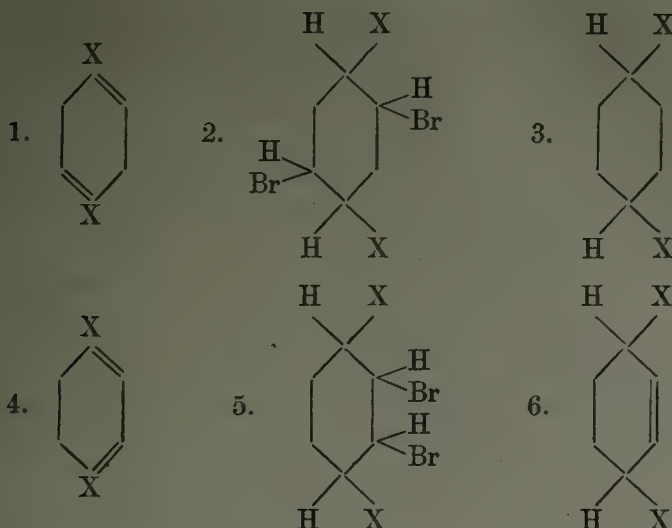
$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure.

Behandelt man die in der ersten Abhandlung beschriebene $\alpha\alpha'$-Dibromhexahydrosäure, welche durch Substitution aus der Hexahydrosäure erhalten wird, mit alkoholischem Kali, so entsteht die $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure. Der Theorie nach könnte man bei dieser Reaktion ebensogut die Bildung der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure erwarten.

Diese entsteht aber nicht, wie mit aller Strenge bewiesen werden kann;

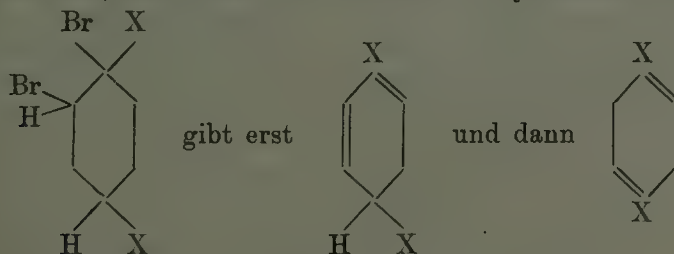


1. Während nämlich die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure mit Bromwasserstoff eine Paradibromsäure liefert, gibt die $\Delta^{1,3}$-Säure eine Dibromhexahydrosäure, welche die Bromatome in der Orthostellung enthält. Erstere verwandelt sich bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig in Hexahydroterephtalsäure, letztere in Δ^2-Tetrahydrosäure.



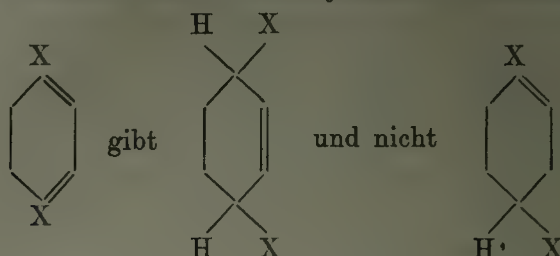
Andererseits liefert das Dibromid der Δ^2-Tetrahydrosäure — Formel 5 — bei der Behandlung mit alkoholischem Kali dieselbe $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure, wie die $\alpha\alpha'$-Dibromhexahydrosäure.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, daß die in der ersten Abhandlung beschriebene Bildung der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure aus dem Bromid der Δ^1-Tetrahydrosäure mit der hier vorgetragenen Theorie scheinbar nicht im Einklang steht, weil man die Entstehung der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure erwarten sollte. Nun gelingt diese Reaktion aber nur unter Umständen, wo die $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure vollständig in die $\Delta^{1,4}$-Säure umgewandelt wird, nämlich bei anhaltendem Kochen mit Natronlauge. Versucht man die Bromwasserstoffabspaltung in Verhältnissen, die günstiger für die Bildung der $\Delta^{1,5}$-Säure sind, durchzuführen, nämlich durch Behandlung mit alkoholischem Kali, so wird das Brom entweder gar nicht angegriffen, oder als solches unter Rückbildung von Δ^1-Tetrahydrosäure eliminiert. Es steht also der Annahme nichts im Wege, daß das Dibromid der Δ^1-Tetrahydrosäure beim Kochen mit Natronlauge in die $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure verwandelt wird, welche sich sofort zu $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure umlagert:

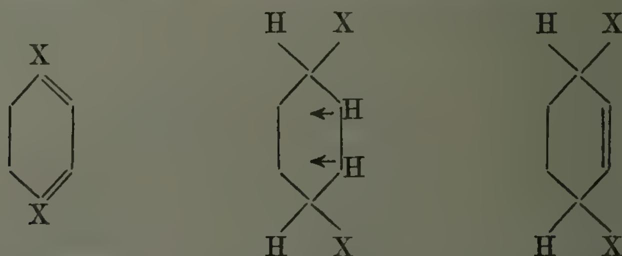


2. Sehr merkwürdig ist das Verhalten der $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure gegen Natriumamalgam, indem es davon ebenso leicht wie die Terephtalsäure — in einer halben Stunde im Kältegemisch — reduziert und in die beiden geometrisch isomeren Formen der Δ^2-Tetrahydrosäure übergeführt wird. Nach Analogie mit der Reduktion der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure, wo eine

in der $\alpha\beta$-Stellung befindliche doppelte Bindung hydriert wird, hätte man hier das Auftreten der Δ^1-Tetrahydrosäure erwarten sollen:



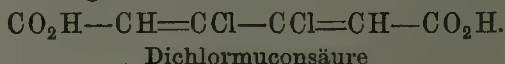
Dieser Vorgang läßt sich nur so erklären, daß beide doppelten Bindungen gleichzeitig angegriffen werden, indem sich je ein Wasserstoffatom mit den beiden α-Kohlenstoffatomen verbindet, und die beiden frei gewordenen Valenzen der zwei β-Kohlenstoffatome zu einer neuen doppelten Bindung in der Δ^2-Stellung zusammentreten.



$\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure Übergangszustand Δ^{2}-Tetrahydrosäure

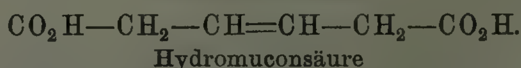
Für diese Art der Reduktion fehlt eine Analogie, ich habe deshalb im Verein mit Herrn Rupe das Studium der Dichlormuconsäure in Angriff genommen, welche ebenso wie die $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure zwei doppelte Bindungen zwischen zwei Carboxylgruppen enthält.

Die Untersuchung dieser Säure hat nun die Richtigkeit der eben vorgetragenen Ansicht vollkommen bestätigt. Das Reduktionsprodukt der Dichlormuconsäure — die Hydromuconsäure — enthält die doppelte Bindung nicht in der α,β-, sondern in der β,γ-Stellung, woraus folgt, daß die Addition der Wasserstoffatome nicht an einer einzelnen doppelten Bindung, sondern an den α-Kohlenstoffatomen beider doppelten Bindungen stattgefunden hat. Eine weitere Reduktion der $\Delta^{\beta,\gamma}$-Hydromuconsäure ist nicht möglich, diese gelingt erst, wenn durch Einfluß erwärmter Natronlauge eine Wanderung der doppelten Bindung nach dem Carboxyl zu stattgefunden hat:



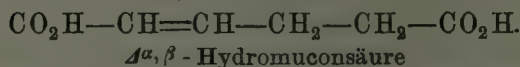
$$CO_2H—CH{=}CCl—CCl{=}CH—CO_2H.$$

Dichlormuconsäure



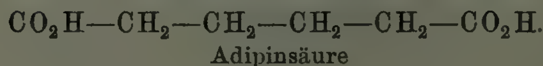
$$CO_2H—CH_2—CH{=}CH—CH_2—CO_2H.$$

Hydromuconsäure



$$CO_2H—CH{=}CH—CH_2—CH_2—CO_2H.$$

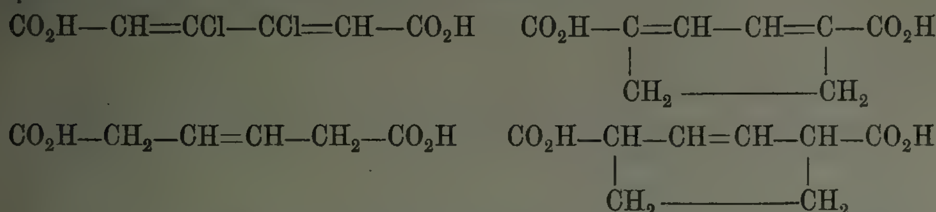
$\Delta^{\alpha,\beta}$-Hydromuconsäure



$$CO_2H—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CO_2H.$$

Adipinsäure

Aber diese Analogie im Verhalten geht noch weiter. Behandelt man die Dichlormuconsäure mit Eisessig und Zinkstaub, so werden nicht nur die beiden Chloratome durch Wasserstoff ersetzt, sondern es addieren sich auch zugleich zwei Wasserstoffatome hinzu unter Bildung derselben Hydromuconsäure, welche mittelst Natriumamalgam erhalten wird. Das gleiche ist nun auch bei der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure der Fall, indem sie schon nach kurzem Erwärmen mit Eisessig und Zinkstaub in die Δ^{2}-Tetrahydrosäure übergeht:



Dies Verhalten der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure ist um so auffallender, als weder Terephtalsäure, noch irgend eine Hydroterephtalsäure von Eisessig und Zinkstaub reduziert wird, und spricht mehr als irgend etwas anderes für den aliphatischen Charakter der Hydroterephtalsäuren. Zugleich liegt in der Leichtreduzierbarkeit der Dichlormuconsäure und der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure auch der beste Beweis für die Richtigkeit der Ansicht, daß die Wasserstoffaufnahme durch die Nachbarschaft negativer Gruppen bedingt ist, da die am leichtesten reduzierbaren Säuren diese Gruppen auch am innigsten verbunden enthalten.

Beim Kochen mit Natronlauge wird die $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure in die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure übergeführt, aber sehr viel langsamer, als dies bei der $\Delta^{2,5}$- und der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure der Fall ist. Es zeigt sich also, was nicht vorauszusehen war, daß die $\Delta^{1,4}$-Gruppierung stabiler ist als die $\Delta^{1,3}$.

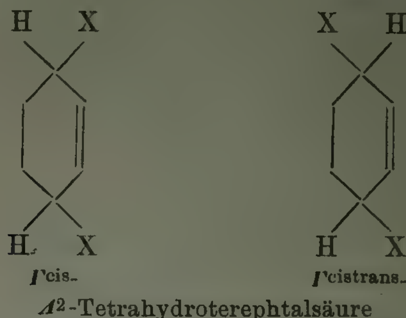
Γ^{cis}- und $\Gamma^{cistrans}$-Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure.

Diese Säure bildet sich, wie oben schon angegeben, bei der Reduktion der $\Delta^{1,3}$- und der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure mittelst Natriumamalgam in der Kälte, bei der Reduktion der $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure mit Eisessig und Zinkstaub, sowie bei der Behandlung des Dihydrobromids der $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure mit letzterem Reagens. Ihre Konstitution ergibt sich aus folgender Betrachtung:

Die Säure enthält eine doppelte Bindung, weil ihr Dibromid bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub die ursprüngliche Tetrahydrosäure zurückliefert. Tetrahydrosäuren mit doppelten Bindungen sind nur zwei denkbar. Da auf anderem Wege und mit aller Strenge nachgewiesen werden kann, daß die andere Tetrahydrosäure die doppelte Bindung in der Stellung Δ^{1} enthält, so bleibt für diese nur die Formel der Δ^{2}-Tetrahydrosäure übrig.

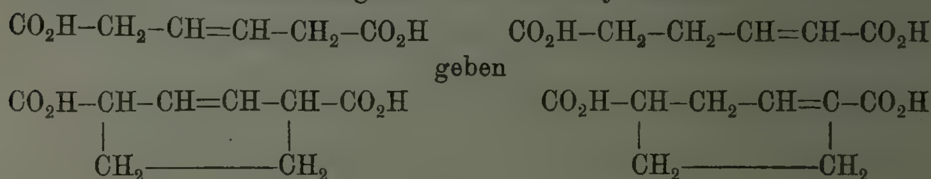
Bestätigt wird diese Formel durch folgendes:

1. Die Δ^2-Tetrahydrosäure tritt immer in zwei geometrisch isomeren Formen auf, was bei der Δ^1-Tetrahydrosäure nie beobachtet worden ist:



Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure

2. Die Δ^2-Tetrahydrosäure entspricht durchaus der Hydromuconsäure und wird unter denselben Umständen wie diese durch Kochen mit Natronlauge in eine isomere Säure übergeführt, welche die doppelte Bindung im Zusammenhange mit dem Carboxyl enthält:



Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure.

Diese Säure ist schon in der ersten Abhandlung ausführlich besprochen worden. Ihre Entstehung beim Kochen der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure oder der Terephtalsäure mit Natriumamalgam, sowie beim Kochen der Δ^2-Tetrahydrosäure mit Natronlauge hat soeben eingehende Besprechung erfahren, es bleibt demnach nur übrig, die Tatsachen zusammenzustellen, welche bei der Ableitung ihrer Formel in Betracht kommen.

In der Einleitung wurde bewiesen, daß die Δ^1-Tetrahydrosäure keine Parabindung enthalten kann, da sie mit Bromwasserstoff eine Monobromhexahydrosäure liefert, welche von der α-Monobromhexahydrosäure verschieden ist und das Bromatom daher in der β-Stellung enthält. Da nun α- und β-Monobromhexahydrosäure mit alkoholischem Kali dieselbe Tetrahydrosäure liefern, so liegt die doppelte Bindung zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatom.

Die Richtigkeit der Annahme, daß diese Säure eine doppelte Bindung und zwar in der Δ^1-Stellung enthält, wird ferner bewiesen:

1. durch ihre Fähigkeit, Brom zu addieren;

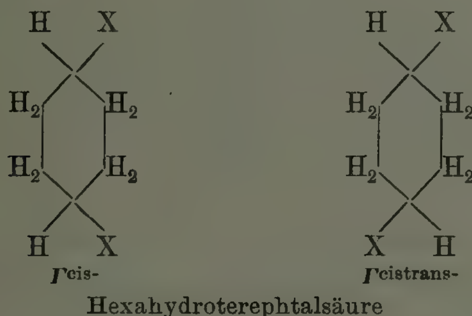
2. durch die Rückbildung der Säure bei der Behandlung dieses Bromids mit Eisessig und Zinkstaub;

3. durch die Entstehung desselben Bromids bei der Bromierung der β-Monobromhexahydrosäure durch Substitution und viele andere Tatsachen.

Γ^{cis}- und $\Gamma^{cistrans}$-Hexahydroterephtalsäure.

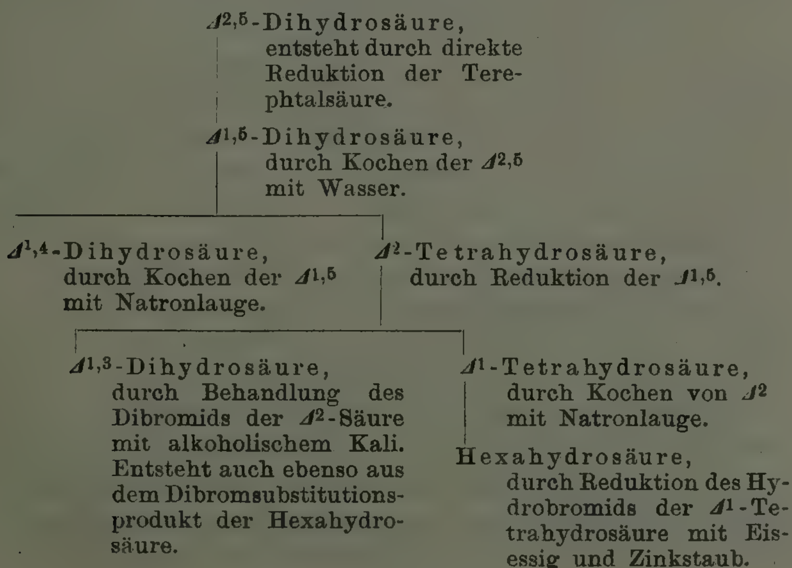
Den Angaben über diese Säure in der ersten Abhandlung habe ich nichts hinzuzufügen. Ich erinnere hier nur der Vollständigkeit halber daran, daß sie durch direkte Reduktion der Δ^{1}-Tetrahydrosäure nur äußerst schwer erhalten werden kann, wenn man ganz kleine Mengen mit viel Natriumamalgam lange Zeit kocht. Dargestellt kann sie werden durch Behandlung der Monobromhexahydrosäuren und derjenigen Dibromhexahydrosäuren, welche die beiden Bromatome nicht in der Orthostellung enthalten, mit Eisessig und Zinkstaub.

Sie verhält sich durchaus wie eine gesättigte Säure der Fettreihe, wird von Permanganat in der Kälte nicht angegriffen, von Brom — unter denselben Bedingungen wie diese Säuren — ihrer zweibasischen Natur entsprechend erst in eine α-Monobrom- und dann in eine $\alpha\alpha'$-Dibromhexahydrosäure verwandelt und tritt endlich in zwei geometrisch isomeren Formen auf. Über ihre Konstitution kann demnach kein Zweifel sein:



Hexahydroterephtalsäure

Tabellarische Übersicht über den Zusammenhang der Hydroterephtalsäuren.



Über die physikalischen Eigenschaften der Hydroterephtalsäuren.

Die auf rein chemischem Wege abgeleitete Konstitution der Hydroterephtalsäuren läßt in den physikalischen Eigenschaften derselben Gesetzmäßigkeiten erkennen, welche wiederum zur Bestätigung der chemischen Theorie dienen können.

Löslichkeit der Säuren in Wasser.

Die drei maleïnoiden Säuren sind sehr leicht löslich in Wasser und zeigen in dieser Beziehung keine erheblichen Unterschiede. Dagegen findet sich sowohl bei den fumaroiden Säuren, als auch bei denjenigen, welche keiner geometrischen Isomerie fähig sind, folgende bemerkenswerte Regelmäßigkeit: Die doppelte Bindung vergrößert in der β-Stellung und verringert in der α-Stellung die Löslichkeit in Wasser.

Hexahydrosäure braucht zur Lösung kaltes Wasser	1 000	Tle.
Δ^1-Tetrahydrosäure (eine α-Stellung)	4 000	„
Δ^2-Tetrahydrosäure (eine β-Stellung)	600	„
$\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure (zwei α-Stellungen)	19 000	„
$\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure (zwei α-Stellungen)	17 000	„
$\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure (eine α-, eine β-Stellung)	2 400	„
$\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure (zwei β-Stellungen)	300	„
Terephtalsäure	67 000	„

Schmelzpunkte der Methyläther.

Die Schmelzpunkte der Methyläther stehen in einer ähnlichen Beziehung zueinander wie die Löslichkeit der Säuren in Wasser. Die Äther der maleïnoiden Säuren sind flüssig, die der fumaroiden und der Säuren ohne geometrische Isomerie fest. Von den Schmelzpunkten gilt auch die Regel, daß die doppelte Bindung in der α-Stellung erhöhend, in der β-Stellung erniedrigend wirkt, doch macht sich hier auch ein Einfluß der symmetrischen Gestaltung geltend, indem die symmetrischsten Formen den höheren Schmelzpunkt haben. Hierdurch erklärt sich, daß die symmetrische Verbindung mit zwei Bindungen in der β-Stellung höher schmilzt als die unsymmetrische mit einer α- und einer β-doppelten Bindung, d. h. $\Delta^{2,5}$ höher als $\Delta^{1,5}$.

Hexahydrosäuremethyläther schmilzt bei	+ 71°
Δ^1-Tetrahydrosäuremethyläther (eine α-Stellung)	+ 39°
Δ^2-Tetrahydrosäuremethyläther (eine β-Stellung) . . . . etwa	+ 3°
$\Delta^{1,4}$-Dihydrosäuremethyläther (zwei α-Stellungen)	+ 130°
$\Delta^{1,3}$-Dihydrosäuremethyläther (zwei α-Stellungen)	+ 85°
$\Delta^{1,5}$-Dihydrosäuremethyläther (eine α-, eine β-Stellung) . . . . etwa	+ 40°
$\Delta^{2,5}$-Dihydrosäuremethyläther (zwei β-Stellungen)	+ 77°
Terephtalsäuremethyläther	+ 140°

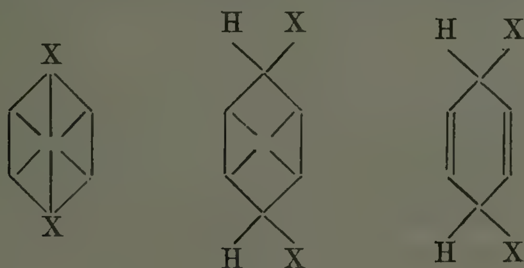
Über den Zusammenhang der Kristallformen mit der Konstitution der Hydroterephtalsäuren und ihrer Derivate wird Herr Dr. Muthmann an einem anderen Orte berichten.

Über die Konstitution des Benzols.

Die Untersuchung der Reduktionsprodukte der Terephtalsäure hat in bezug auf die Konstitution des Benzols nur das einzige positive Ergebnis gehabt, daß die Formel von Claus mit drei Parabindungen unmöglich richtig sein kann, da auch bei der vorsichtigsten Reduktion eine Säure entsteht — die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure —, welche zwei doppelte Bindungen enthält. Läßt man es mit Claus dahingestellt, ob bei der Sprengung einer Parabindung die beiden anderen in doppelte Bindungen übergehen, so kommt man zu einer Vorstellung vom Benzol, welche mit der durch die zentrische Formel ausgedrückten identisch ist. Es bleiben demnach außer der zentrischen noch die Formeln von Dewar und Kekulé übrig.

Die zentrische Formel.

Diese Formel, welche den Sinn hat, daß die sechs Kohlenstoffvalenzen des Benzols sich sättigen, ohne dadurch drei Verkettungen der Kohlenstoffatome zu bewirken, erklärt ohne weiteres den Vorgang bei der Bildung der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure aus der Terephtalsäure:



Kekulés Formel.

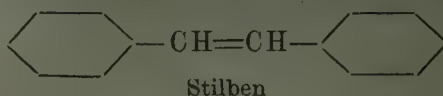
In der ersten Abhandlung habe ich die Kekulésche Formel als unzulässig erklärt, weil doppelte Bindungen nicht nur in offenen, sondern auch in ringförmig geschlossenen Ketten, wie z. B. in den Hydroterephtalsäuren, momentan von Permanganat angegriffen werden.

Eine inzwischen gemachte Beobachtung hat indessen gelehrt, daß dieser Schluß anfechtbar ist, da eine doppelte Bindung in einem ringförmigen Gebilde unter Umständen auch widerstandsfähig gegen dieses Reagens sein kann.

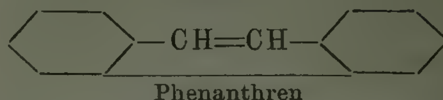
Stilben wird von Permanganat in der Kälte momentan oxydiert, Phenanthren dagegen nicht.

Fügt man zu einer alkoholischen Stilbenlösung wässerige Soda und Permanganatlösung hinzu, so tritt augenblickliche Braunfärbung ein, indem der Kohlenwasserstoff zu Bittermandelöl oxydiert wird. Verfährt man in derselben Weise mit Phenanthren, so bleibt die Farbe des Permanganats bestehen.

Vergleicht man nun die Formeln des Stilbens und des Phenanthrens:



Stilben

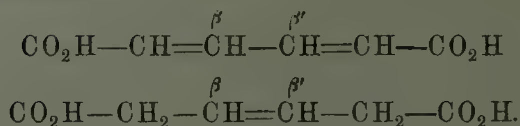


Phenanthren

so ergibt sich, daß die Gruppe CH=CH in beiden Substanzen genau dieselbe ist. Die Widerstandsfähigkeit derselben im Phenanthren kann also nur durch die erfolgte Ringschließung herbeigeführt sein. Da nun das Verhalten der Hydroterephtalsäuren gegen Permanganat beweist, daß in teilweise reduzierten Ringen die doppelte Bindung ebenso empfindlich gegen Permanganat ist wie in offenen Ketten, so folgt daraus, daß die Beständigkeit des Phenanthrens nicht der Ringschließung allein, sondern zugleich auch einem anderen uns unbekannten Umstande zuzuschreiben ist, der ebensogut die drei doppelten Bindungen in der Kekuléschen Benzolformel gegen Permanganat widerstandsfähig machen kann, wie er dies bei der einen im Phenanthren tut. Man kann daher aus der Beständigkeit des Benzols gegen Permanganat nicht den Schluß ziehen, daß darin keine doppelten Bindungen vorkommen.

Wenn es nun hiernach gestattet erscheint, in dem Benzol doppelte Bindungen anzunehmen, so läßt sich die Bildung der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure aus der Terephtalsäure nach Kekulés Theorie ohne Schwierigkeit erklären. Die Kekulésche Terephtalsäure enthält nämlich dieselbe Gruppe $CO_2H—C=CH—CH=C—CO_2H$ wie die Muconsäure, sie wird daher auch ebenso wie die letztere ein Reduktionsprodukt geben, welches die doppelte Bindung zwischen den $\beta\beta'$-Kohlenstoffatomen enthält.





Dewars Formel.

Die Dewarsche Formel erklärt ebenfalls das Verhalten der Terephtalsäure gegen Natriumamalgam ganz ungezwungen, wenn man die Parabindung zwischen den zwei mit Carboxyl behafteten Kohlenstoffatomen annimmt:





Bei der Reduktion wird die Parabindung gesprengt, bei der Oxydation der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure wird sie wieder hergestellt. Wie man sieht, entspricht dieser letztere Vorgang durchaus der Bildung des Collidindicarbonsäureäthers aus der Dihydroverbindung von Hantzsch, und man kann daher dem Benzol mit demselben Rechte die Dewarsche Formel zuschreiben wie dem Pyridin.

Sehr bemerkenswert ist endlich noch das Verhalten der Isophtalsäure gegen Natriumamalgam, mit welchem dieselbe sehr viel Wasserstoff entwickelt, ohne in erheblichem Grade reduziert zu werden. Diese Beobachtung hat mich zur Anstellung folgender Versuche veranlaßt.

Verhalten der Natriumsalze verschiedener Säuren gegen Natriumamalgam.

Bei der Behandlung der Isophtalsäure in schwach durch Natronlauge alkalisch gemachter Lösung mit Natriumamalgam wurde eine lebhafte Wasserstoffentwickelung beobachtet, während Terephtalsäure unter diesen Bedingungen nur minimale Mengen dieses Gases erzeugt. Da ich anfangs glaubte, daß die energische Einwirkung des Natriumsalzes der Isophtalsäure auf Natriumamalgam auf einer Addition und Wiederabspaltung von Wasserstoff beruhte, brachte ich bernsteinsaures Natron in derselben Weise mit Natriumamalgam zusammen, in der Erwartung, daß sich nur wenig Wasserstoffgas entwickeln würde. Der Versuch zeigte aber das irrige dieser Voraussetzung, indem die Gasentwickelung ebenso stark war. Um die Ursache dieser auffälligen Erscheinung zu ermitteln, wurde dasselbe Experiment mit verschiedenen Salzen in folgender Weise angestellt.

1 g Substanz und 10 g mit einem Tropfen Natronlauge alkalisch gemachtes Wasser wurden mit 15 g 3 proz. Natriumamalgam in erbsengroßen Stücken zusammengebracht, und das unter fortwährendem Schütteln entwickelte Wasserstoffgas aufgefangen. Es zeigten sich dabei ganz auffallend große Differenzen in der Schnelligkeit der Wasserstoffgasbildung, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Isophtalsäure	entwickelt in	$^1/_4$	Stunde	100	ccm	Wasserstoff,
Bernsteinsäure	„	„ $^1/_4$	„	100	„	„
Benzoesäure	„	„ $^1/_4$	„	70	„	„
10 Tropfen Natronlauge . . .	„	„ $^1/_4$	„	45	„	„
1 Tropfen Natronlauge . . .	„	„ $^1/_4$	„	23	„	„

Essigsaures Natrium	entwickelt in	1/4	Stunde	23 ccm	Wasserstoff,
Schwefelsaures Natrium . . .	„ „	1/4	„	22 „	„
Chlornatrium	„ „	1/4	„	15 „	„
Kohlensaures Natrium	„ „	1/4	„	10 „	„
Weinsäure	„ „	1/4	„	10 „	„
Citronensäure	„ „	1/4	„	9,5 „	„
Äpfelsäure	„ „	1/4	„	9 „	„

Diese Zahlen machen keinen Anspruch auf große Genauigkeit, auch sind nicht immer gleiche Mengen Substanz angewendet worden, da bei den organischen Säuren 1 g der Säure mit Natron gesättigt, bei den unorganischen dagegen 1 g des Salzes zu dem Versuche verwendet wurde, indessen genügen sie doch, um ein Bild von dem ganz verschiedenen Einfluß der genannten Substanzen zu geben.

Wasser wirkt auf Natriumamalgam zuerst langsam, bei stärkerer Konzentration der Natronlauge schneller; wird dieselbe aber sehr konzentriert, so hört die Einwirkung bekanntlich so gut wie ganz auf. Chlornatrium, schwefelsaures Natrium und essigsaures Natrium wirken ähnlich wie Wasser, kohlensaures Natrium verzögert dagegen die Reaktion. Der negative Phenylrest scheint beschleunigend zu wirken, da Benzoesäure dreimal soviel Wasserstoff entwickelt als essigsaures Natron. Am auffallendsten ist aber der Gegensatz zwischen der Bernsteinsäure einerseits und der Äpfel-, Wein- und Citronensäure andererseits, welche zehnmal weniger Gas entwickeln als erstere. Dieses Verhalten scheint mir den Schlüssel für den rätselhaften Vorgang zu liefern.

Diejenigen Säuren, welche wie die Äpfelsäure ein alkoholisches Hydroxyl enthalten, befinden sich bei Gegenwart von Natronlauge vermutlich als basische Salze in Lösung, wodurch die Fähigkeit des Salzes, Natrium aufzulösen, verringert wird. Worauf diese Fähigkeit beruht, ist mir unklar, da das passive Verhalten der Salze unorganischer Säuren die Erklärung des Vorganges durch Dissoziation unwahrscheinlich macht. Eine praktische Anwendung kann man von dieser Verschiedenheit des Verhaltens machen, wenn es sich darum handelt, schnell zu entscheiden, ob eine Säure z. B. Bernsteinsäure oder Weinsäure ist. Versetzt man eine schwach alkalisch gemachte Lösung der beiden Säuren mit Natriumamalgam, so tritt in dem einen Falle starkes Aufbrausen, in dem anderen nur eine langsame Gasentwickelung ein.

Das erste Reduktionsprodukt der Terephtalsäure: $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure.

Läßt man Terephtalsäure mit Natriumamalgam und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man eine beinahe quantitative Ausbeute an der in der ersten Abhandlung beschriebenen $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure. Daneben findet sich nur eine sehr geringe Menge einer leichter löslichen Säure, welche offenbar ein weiteres Reduktionsprodukt der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure ist, da diese von Natriumamalgam bei gewöhn-

licher Temperatur, wenn auch sehr langsam, angegriffen und in eine leicht lösliche Säure verwandelt wird. Man ist daher wohl berechtigt, anzunehmen, daß die Terephtalsäure unter diesen Umständen vollständig in die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure übergeht.

Auf Grund dieser Beobachtungen habe ich in der ersten Abhandlung die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure als das erste Reduktionsprodukt der Terephtalsäure beschrieben. Diese Ansicht beruhte aber auf einem Irrtum. Untersucht man nämlich die Flüssigkeit kurze Zeit nach dem Eintragen des Natriumamalgams, so findet sich eine beträchtliche Menge einer leicht löslichen Säure vor, welche bei längerem Stehen wieder verschwindet, woraus man den Schluß ziehen kann, daß zuerst eine leicht lösliche Säure gebildet wird, die erst durch längeres Verweilen in der stark alkalischen Flüssigkeit in die fast unlösliche $\Delta^{1,4}$-Säure verwandelt wird. Um dieses ursprüngliche Reduktionsprodukt zu erhalten, mußte daher die Zeitdauer möglichst abgekürzt und die schädliche Einwirkung der Natronlauge entweder durch Abkühlen oder durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt werden. Hält man diese Bedingungen ein, so gelingt es in der Tat, die Terephtalsäure quantitativ in eine leicht lösliche Säure zu verwandeln, welche von der $\Delta^{1,4}$-Säure total verschieden und als erstes Reduktionsprodukt zu betrachten ist.

Zur sicheren Darstellung dieser Säure ist das genaue Einhalten folgender Vorschrift erforderlich: 5 g Terephtalsäureäther werden mit 12 g Natronlauge vom spez. Gew. 1,22 und der dreifachen Menge Wasser verseift, der entstandene Methylalkohol durch Aufkochen verjagt und die Flüssigkeit mit soviel Wasser versetzt, daß ihr Gewicht 60 g beträgt. Die so erhaltene 7 proz. und schwach alkalische Lösung von Terephtalsäure, deren Bereitung selbstverständlich auch in anderer Weise vorgenommen werden kann, wird nun in eine Woulffesche Flasche von 400 ccm Inhalt gegossen, mit Kohlensäure gesättigt und in einem Kältegemisch bis zum teilweisen Gefrieren abgekühlt. Man trägt darauf 60 g 3 proz. Natriumamalgam in erbsengroßen Stücken auf einmal ein und schüttelt fortwährend um, während gleichzeitig ein Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet und die Temperatur durch Eintauchen in das Kältegemisch in der Nähe des Gefrierpunktes der Lösung gehalten wird. Die Reaktion ist nach einer halben Stunde beendet, was man daran erkennt, daß die Säure auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure kristallinisch gefällt und von Äther ohne Trübung aufgenommen wird. Auch muß der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers sich vollständig klar in heißem Wasser lösen.

Schüttelt man während der Reduktion nicht um, so erhält man beim Ansäuern einen körnigen oder flockigen Niederschlag. Eine genaue Untersuchung desselben hat ergeben, daß er aus einem Gemisch der unveränderten $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure mit den durch die Einwirkung von Natronlauge gebildeten Umwandlungsprodukten $\Delta^{1,5}$- und $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure besteht, da es durch Darstellung der Barytsalze gelang, die

$\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure zu isolieren und durch die Eigenschaften des Äthers zu identifizieren. Es ergibt sich also hieraus, daß das Nichtgelingen der Operation beim ruhigen Stehen auf eine Erhöhung der Temperatur in der Nähe der Natriumamalgamstückchen und eine dadurch bewirkte Umlagerung der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure zurückzuführen ist.

Die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure entsteht bei der Reduktion der Terephtalsäure in zwei geometrisch isomeren Formen.

Γ^{cistrans}-$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure.

Die nach der oben gegebenen Vorschrift durch Behandeln der Terephtalsäure mit Natriumamalgam erhaltene Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei sie sich nicht oder nur sehr wenig trüben darf, vom suspendierten Quecksilber abfiltriert und mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich sogleich ein reichlicher, aus Nadeln bestehender Niederschlag ab, der nach einstündigem Stehen abfiltriert und mit Hilfe der Saugpumpe ausgewaschen wird. Die Säure enthält, im Vakuum getrocknet, kein Kristallwasser. Nach dem Trocknen im Toluolbade lieferte sie bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1811 g Substanz lieferten 0,3814 CO_2 und 0,0828 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	57,14	57,4
H	4,76	5,0

Sie ist zweibasisch, wie durch Titration bestätigt wurde:

0,3938 g erforderten zur Neutralisation 23,4 ccm $^1/_5$-Normalkalilauge. Berechnet 23,44 ccm.

In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, 1 Tl. in 310 Tln. Wasser, in heißem leicht löslich; aus dieser Lösung scheidet sie sich bei schnellem Abkühlen in verzweigten Nadeln, beim langsamen Erkalten in gut ausgebildeten Prismen ab. In Äther und Essigäther ist sie mäßig löslich und aus letzterem kristallisiert sie in vierseitigen Prismen, welche Herr Dr. Muthmann die Güte gehabt hat zu messen.

„$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure kristallisiert aus Essigäther in Formen, welche dem monosymmetrischen System angehören.

$$a:b:c = 0{,}98203:1:1{,}0188;\ \beta = 78^0\,2'.$$

Kleine, prismatisch ausgebildete Kristalle, die vorherrschend die Form $\{110\}\infty P$ zeigen. Als Endflächen treten die Basis $\{001\}\,0P$ und das positive Hemidoma $\{\bar{1}01\} + P\infty$ auf. Sämtliche Flächen sind stark gestreift. Die Auslöschungsschiefe auf den Prismenflächen beträgt circa 18^0.“

Bei 270^0 schmilzt die Substanz noch nicht, beim schnellen Erhitzen im Reagensrohr wird sie flüssig, erstarrt aber sofort unter Aufschäumen zu einer kristallinischen Masse, welche zum Teil aus Terephtalsäure

besteht, während der Geruch der Hydrobenzoesäure auftritt. In wässeriger Lösung ist sie gegen Wärme so empfindlich, daß man sie in einigermaßen größeren Mengen nicht umkristallisieren kann. Erwärmt man die Lösung auf dem Wasserbade, so beginnt schon nach kurzer Zeit die Abscheidung einer weißen, körnigen Kristallmasse, welche aus der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure besteht. Die Umwandlung ist schon nach zwei Stunden so gut wie beendet. Durch Natronlauge wird sie beim Stehen langsam, beim Kochen sofort in die durch ihre Unlöslichkeit in Wasser charakteristische $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure verwandelt. Diese Reaktion, welche zur Erkennung der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure benutzt werden kann, wird am besten so ausgeführt, daß man die Lösung der Säure in Natronlauge soweit einkocht, bis sich Kristalle ausscheiden. Diese Umwandlung ist dann eine vollständige. Zur Identifizierung wurde die so dargestellte $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure in den Methyläther verwandelt, welcher den richtigen Schmelzpunkt 130^0 zeigte.

Das Baryumsalz ist leicht löslich und liefert beim Verdunsten der wässerigen Lösung große, aus Blättchen zusammengesetzte Kristallaggregate. Dies Salz zeichnet sich durch eine verhältnismäßig große Beständigkeit aus, indem die Lösung ohne Veränderung auf dem Wasserbade eingedampft werden kann.

Das Cadmiumsalz, durch Vermischen der Lösung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Cadmium dargestellt, ist bedeutend schwerer löslich als das Barytsalz und kristallisiert in gut ausgebildeten, mikroskopischen, flächenreichen, prismatischen Kristallen. Silbernitrat erzeugt in einer mit Ammoniak versetzten, noch sauren Lösung einen körnigen Niederschlag. Versetzt man eine kalt gesättigte Lösung mit Silbernitrat und dann mit sehr verdünntem Ammoniak, so scheidet sich das Silbersalz in farblosen, quadratischen, schräg abgeschnittenen Prismen ab. In der Wärme reduziert die Säure Silbernitratlösung schon ohne Zusatz von Ammoniak mit größter Leichtigkeit; sie unterscheidet sich dadurch von allen anderen Reduktionsprodukten der Terephtalsäure, welche Silbersalze nur langsam oder gar nicht reduzieren.

Von Permanganat wird die in Soda gelöste Säure augenblicklich oxydiert unter reichlicher Bildung von Terephtalsäure, welche durch den Schmelzpunkt des Methyläthers — 140^0 — identifiziert wurde. Diese Rückbildung der Terephtalsäure ist sehr bemerkenswert, da sie bei keinem anderen Reduktionsprodukt beobachtet wurde.

Im Bromdampf nimmt die Säure nur wenig Brom auf, beim Eintragen derselben in überschüssiges Brom tritt indessen die Vereinigung beider unter lebhafter Wärmeentwickelung ein, so daß man, um Zersetzung und Rückbildung von Terephtalsäure zu vermeiden, vorsichtig operieren muß. Das Produkt scheint aber nicht einheitlich zu sein. Es wird von Permanganat in der Kälte nicht angegriffen und liefert, mit Eisessig und Zinkstaub behandelt, die ursprüngliche $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure, mit alkoholischem Kali Terephtalsäure.

Eine gesättigte Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig wirkt bei gewöhnlicher Temperatur langsam auf die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure ein und verwandelt sie in eine pulverige Säure, welche bromhaltig ist und von Permanganat oxydiert wird. Diese Substanz, welche wahrscheinlich ein Monohydrobromid ist, soll noch näher untersucht werden.

Von Natriumamalgam wird die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure auch bei Gegenwart von Ätznatron nicht weiter reduziert. 1 g Substanz wurde mit 10 g Wasser und 20 g Natriumamalgam unter fortwährendem Umschütteln und Abkühlen mit Eiswasser eine Stunde lang digeriert, ohne daß eine Veränderung der Säure wahrgenommen werden konnte.

Methyläther der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure.

Mischt man die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure mit Phosphorpentachlorid, so tritt die Reaktion auf Zusatz von einem Tropfen Phosphoroxychlorid von selbst ein, ohne daß man zu erwärmen braucht. Auf Zusatz von Holzgeist entsteht der Methyläther, welcher auf die gewöhnliche Weise gereinigt wurde. Er wurde durch Abpressen von etwas Öl befreit und aus Ligroin umkristallisiert, aus dem er in großen Prismen sich abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 77°. Der Äther verbindet sich mit Brom unter starker Wärmeentwickelung zu einem Di- und einem Tetrabromid, welche von Herrn Herb näher untersucht werden.

Erhitzt man den Methyläther 6 Stunden auf dem Wasserbade, so erstarrt er zu einer fast farblosen Kristallmasse, welche, aus Holzgeist umkristallisiert, bei 140° schmilzt. Der $\Delta^{2,5}$-Dihydroäther hat sich demnach in Terephtalsäureäther verwandelt.

Γ^{cis}-$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure.

Die von der abgeschiedenen fumaroiden $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure abfiltrierte Mutterlauge wird sofort mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des letzteren wird die zurückbleibende Kristallmasse in 10 Tln. heißem Wasser gelöst und schnell abgekühlt, wobei ein Teil auskristallisiert. Nach kurzem Stehen wird die Lösung abfiltriert und mit Kochsalz gesättigt, wodurch die maleïnoide Säure als Kristallpulver ausgefällt wird. Nach dem Auswaschen mit gesättigter Kochsalzlösung wird der Niederschlag in Äther gelöst und die Lösung nach dem Filtrieren zum freiwilligen Verdunsten hingestellt. Die maleïnoide Säure hinterbleibt hierbei als eine farblose, blätterige Kristallmasse, die sich in heißem Wasser außerordentlich leicht löst und beim schnellen Abkühlen in großen Tafeln abscheidet. Auch in kaltem Wasser ist sie viel leichter löslich als die fumaroide Form, indem sie nur etwa 10 Tle. erfordert, in ihrem chemischen Verhalten stimmt sie dagegen mit dieser vollständig überein. So lagert sie sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung ebenso schnell in die schwer lösliche $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure um und gibt mit Natronlauge die unlösliche $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure. Ebenso reduziert

sie Permanganat unter Bildung von Terephtalsäure und scheidet aus Silberlösung ohne Zusatz von Ammoniak beim Erwärmen metallisches Silber ab. Ferner verbindet sie sich ebenfalls mit flüssigem Brom unter starker Erwärmung. Dagegen sind sowohl die Säure als auch ihre Salze viel leichter in Wasser löslich und zeigen eine ähnliche Differenz von der fumaroiden Form, wie dies in der ersten Abhandlung bei der Hexahydrosäure beschrieben worden ist. Das Barytsalz kristallisiert in sehr leicht löslichen, federförmigen Nadeln. Das Silbersalz der maleïnoiden Säure scheidet sich beim Versetzen der wässerigen Lösung mit Silbernitrat in Nadeln ab, deren Menge sich auf Ammoniakzusatz vermehrt.

Beim Erhitzen für sich verhält sich die maleïnoide Form wie die fumaroide.

Außer diesen beiden Formen der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure bildet sich bei der Reduktion der Terephtalsäure eine kleine Menge von Nebenprodukten, welche sich dadurch zu erkennen geben, daß die ungereinigten Lösungen sich beim Stehen schnell bräunlich gelb färben, während die reinen Lösungen der beiden Formen erst nach wochenlangem Stehen diese Farbe annehmen.

Ob diese Nebenprodukte durch Addition von Wasser, oder durch Reduktion der Carboxylgruppe entstehen, muß dahingestellt bleiben, weil es nicht gelang, sie zu isolieren. Jedenfalls ist die Menge derselben aber so gering, daß man ihre Entstehung vernachlässigen und als einzige Produkte der Reduktion der Terephtalsäure bei möglichst niedriger Temperatur und möglichst kurzer Dauer der Reaktion die beiden Formen der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure bezeichnen kann.

$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure.

Erwärmt man eine nicht zu sehr verdünnte Lösung von einer der beiden Formen der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure auf dem Wasserbade, so scheidet sich die viel schwerer lösliche $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure als weiße, körnige Kristallmasse ab. Da die Gegenwart von Salzen und Mineralsäuren nicht störend wirkt, kann man auch das Filtrat von der durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällten Γ^{cistrans}-$\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure, oder auch direkt die mit überschüssiger Schwefelsäure angesäuerte ursprüngliche, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Terephtalsäure erhaltene Flüssigkeit verwenden.

In letzterem Falle setzt man das gleiche Volumen Wasser hinzu, damit die ausgefällte $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure bei der Temperatur des Wasserbades vollständig in Lösung geht, stellt das Gefäß zwei Stunden lang in kochendes Wasser und filtriert dann die ausgeschiedene Säure noch warm ab. Man erhält so die $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure als vollständig farblose, körnige Kristallmasse. Aus der Mutterlauge kann durch weiteres Erwärmen noch eine geringe Menge derselben Säure abgeschieden werden,

welche aber etwas gefärbt ist und nicht so rein erscheint. Die Ausbeute an $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure nach zweistündigem Erhitzen beträgt 80 Proz. der angewendeten Terephtalsäure, so daß die Gesamtausbeute bei Hinzurechnung der aus der Mutterlauge noch zu gewinnenden Portion eine nahezu quantitative ist. Die Säure kann aus viel heißem Wasser umkristallisiert werden, sie färbt sich dabei aber immer etwas gelb.

Die $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure braucht 130 Tle. siedendes Wasser und 2400 Tle. kaltes zur Lösung. Beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung scheidet sie sich in kleinen, gut ausgebildeten rhomboederähnlichen Kristallen, beim Ansäuern einer Salzlösung als Kristallpulver ab.

In bezug auf Löslichkeit gleicht sie also außerordentlich der Δ^{1}-Tetrahydrosäure, welche sich in 4000 Tln. kaltem und in 120 Tln. siedendem Wasser löst und der sie überhaupt äußerlich sehr ähnlich ist. Der Schmelzpunkt liegt so, daß er nicht bestimmt werden konnte, beim schnellen Erhitzen im Reagensrohr über der Flamme schmilzt die Substanz unter Gasentwickelung und liefert neben einer geringen Menge Kohlenwasserstoff Terephtalsäure.

Die Analyse der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure ergab folgende Zahlen, welche der Formel $C_8H_8O_4$ entsprechen:

0,1738 g Substanz gaben 0,3628 CO_2 und 0,0781 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	57,14	56,93
H	4,76	4,94

Bei der Titration erforderten 0,177 g Substanz 10,4 ccm von $^1/_5$-Normalkalilauge; berechnet 10,5 ccm für eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung der Dihydroterephtalsäure.

Das Barytsalz kristallisiert in gut ausgebildeten Kristallen, welche ziemlich leicht löslich sind, das Cadmiumsalz in Blättchen, welche dem Baryumsalz der Δ^{1}-Tetrahydrosäure ähnlich sehen. Versetzt man eine neutrale ammoniakalische Lösung der Säure mit Silbernitrat, so entsteht ein weißer, körniger Niederschlag, der beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade erst braun und dann schwarz wird. Fügt man Silbernitrat zu einer heiß gesättigten Lösung in der Wärme und darauf sofort etwas verdünntes Ammoniak, so scheidet sich das Silbersalz in farblosen, zugespitzten Nadeln ab. Silbernitrat ohne Ammoniak wird von der Säure kaum merklich reduziert, leicht dagegen, wenn soviel Ammoniak zugesetzt wird, daß der entstehende Niederschlag nur zum Teil wieder gelöst wird. Das Verhalten der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure steht in dieser Beziehung also zwischen dem der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure, welche Silbernitrat auch ohne Ammoniak leicht reduziert, und dem der übrigen Säuren, die ammoniakalisches Silber schwieriger angreifen. Von Permanganat wird die Säure in Sodalösung augenblicklich oxydiert unter

Bildung einer Spur von Terephtalsäure, welche die Flüssigkeit nach dem Ansäuern nur eben trübt, während die $\varDelta^{2,5}$-Säure hierbei reichliche Mengen liefert. Von Natronlauge wird die Säure ebenso wie $\varDelta^{2,5}$-Dihydrosäure in der Kälte langsam, in der Wärme sofort in die $\varDelta^{1,4}$-Dihydrosäure umgewandelt, welche durch den Schmelzpunkt des Methyläthers 129⁰ identifiziert wurde.

Die Darstellung des Methyläthers ist wegen der Leichtveränderlichkeit der Säure und der noch größeren Unbeständigkeit des Äthers mit Schwierigkeiten verbunden. Behandelt man die Säure mit Chlorphosphor und darauf mit Holzgeist, so erhält man eine etwas chlorhaltige Kristallmasse, welche beim Umkristallisieren aus Ligroin Prismen vom Schmelzpunkt 41 bis 43⁰ lieferte, die sich aber nicht wieder vollständig in Ligroin lösten.

Wird die Säure mit Salzsäure und Alkohol behandelt, so erhält man einen zwar kristallisierenden, aber stark chlorhaltigen Äther. Mit 4 Tln. Holzgeist und 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, lieferte die Säure ein Öl und Kristalle, die sich als Methyläther der $\varDelta^{1,4}$-Dihydrosäure erwiesen, indem der Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Holzgeist bei 130⁰ gefunden wurde.

Das Silbersalz lieferte endlich beim Erwärmen mit Jodmethyl im Wasserbade einen bei ungefähr 40⁰ schmelzenden Äther, welcher sich fortwährend umzusetzen schien, da bei wiederholtem Auflösen in Ligroin immer neue Mengen von einem Harz gebildet wurden. Aus alledem scheint hervorzugehen, daß der Äther ein kristallisierender, bei circa 40⁰ schmelzender Körper ist, der sich sehr leicht in eine harzige Substanz verwandelt, ein Verhalten, welches auch beim Itaconsäureäther beobachtet worden ist.

Brom wirkt auf die $\varDelta^{1,5}$-Dihydrosäure im festen Zustande so gut wie nicht ein. Fügt man dagegen Brom zu der mit trockenem Äther übergossenen Säure hinzu, so bildet sich, ähnlich wie bei der $\varDelta^{1}$-Tetrahydrosäure, ein Additionsprodukt, welches nach Zusatz von etwas schwefliger Säure dem Äther durch Sodalösung entzogen werden kann. Nach dem Ansäuern und Extrahieren mit Äther erhält man das Bromadditionsprodukt als eine kristallinische Masse, die von Permanganat größtenteils zerstört wird und daher wahrscheinlich hauptsächlich aus dem Dibromid besteht.

Beim Erwärmen mit wässeriger Bromwasserstoffsäure, zuerst auf 100⁰, dann auf 120⁰, findet eine Addition von Bromwasserstoff statt. Der gelöste Teil ist in Wasser leicht löslich und besteht zum größten Teil aus einem Dihydrobromid, da er von Permanganat nur wenig angegriffen wird, während der ungelöste Teil größtenteils von diesem Reagens zerstört wird und daher wohl das Monohydrobromid ist. Dieser Umstand ist bemerkenswert, weil es mir nicht gelang, aus der $\varDelta^{1,4}$-Dihydrosäure ein Monohydrobromid darzustellen.

Bei der Reduktion des Dihydrobromides mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Hexahydrosäure, das Dihydrobromid enthält daher die beiden Bromatome nicht in der Orthostellung. Ferner ist das Dihydrobromid nicht identisch mit einer der drei beschriebenen Dibromhexahydrosäuren, ich habe indessen keinen Versuch gemacht, die Konstitution desselben zu bestimmen, da man nach Abrechnung der drei bekannten Säuren noch die Auswahl zwischen zwölf chemisch oder geometrisch verschiedenen zu treffen hat.

Die $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure wird von Natriumamalgam etwas langsamer als Terephtalsäure, aber doch noch immer leicht reduziert und zwar zu den zwei geometrisch isomeren Formen der Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure. Da diese Säure ebenfalls durch Reduktion der $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure entsteht, erscheint es zweckmäßig, zunächst letztere zu beschreiben.

$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure.

Die $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure ist die einzige unter den vier bekannten isomeren Säuren, welche weder durch direkte Reduktion der Terephtalsäure, noch durch Umlagerung der zuerst gebildeten $\Delta^{2,5}$-Säure dargestellt werden kann. Sie bildet sich bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus der 1,4-Dibrom- und der 2,3-Dibromhexahydrosäure.

Zur Darstellung dieser Säure kann man sich der beiden geometrisch isomeren Formen der 1,4-Dibromhexahydrosäure bedienen, nur ist zu bemerken, daß die fumaroide Form leichter rein, d. h. frei von den Monobromderivaten zu erhalten ist[1]), deren Anwesenheit die Ausbeute beeinträchtigt.

Γ^{cistrans} oder Γ^{cis} 1,4-Dibromhexahydroterephtalsäuremethyläther wird fein gepulvert mit 4 bis 5 Tln. frisch bereitetem alkoholischem Kali (1 : 2) zusammengerieben und in einen Kolben gebracht. Man läßt zur Verseifung bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen und erwärmt dann so lange auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe, in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther extrahiert, eine bromfreie Säure liefert. Man löst dann die Masse in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, verjagt den Alkohol und filtriert die ausgeschiedene Säure ab.

Zur Reinigung wurde die letztere durch Chlorphosphor und Holzgeist in den leicht kristallisierenden Methyläther verwandelt und dieser nach dem Abpressen aus Äther oder Ligroin umkristallisiert. Die Verseifung erfolgt am besten durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge.

Ein anderer Weg zur Bereitung dieser Säure besteht in der Behandlung des Dibromids der weiter unten beschriebenen Δ^{2}-Tetrahydrosäure mit alkoholischem Kali. Da diese letztere Säure sehr leicht aus

---

[1]) Vgl. Lieb. Ann. 245, 174.

Terephtalsäure erhalten werden kann, ist die Operation mit weniger Mühe verbunden, liefert aber nicht eine so gute Ausbeute.

Man reibt das Dibromid der Δ^2-Tetrahydrosäure mit der fünffachen Menge sehr konzentriertem alkoholischem Kali (1 : 2) zusammen und verfährt wie oben. Die Bildung von Hydrobenzoesäure und anderen leicht löslichen Nebenprodukten verringert die Ausbeute so, daß aus 4 g $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure nur 1 g $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure gewonnen wurde.

Versetzt man eine alkalische Lösung der $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure mit einer Säure, so scheidet sich erstere ähnlich wie die Terephtalsäure als flockiger Niederschlag ab, der sich aber, wenn die Lösung verdünnt war, beim Kochen löst.

Die Säure nimmt in bezug auf Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser die zweite Stelle ein: Terephtalsäure 67 000 Tle., $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure 19 000 Tle., $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure 17 000 Tle. In heißem Wasser ist sie etwas leichter löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten oder Einkochen in kleinen, körnigen Kristallen, die, unter dem Mikroskop betrachtet, ein sehr verschiedenes Aussehen zeigen, bald Oktaeder, bald Prismen.

Charakteristisch ist das Barytsalz, welches in heißem Wasser ziemlich löslich ist und beim langsamen Erkalten in glänzenden, meßbaren Kristallen von Stecknadelkopfgröße auskristallisiert.

Die Säure wird von Permanganat bei Gegenwart von Soda momentan oxydiert ohne Bildung von Terephtalsäure. Von Natriumamalgam wird sie leichter als die $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure in die beiden geometrisch isomeren Formen der Δ^2-Tetrahydrosäure verwandelt. Beim Kochen mit Natronlauge geht sie ebenso wie die $\Delta^{2,5}$- und die $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure in die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure über, aber sehr viel langsamer. Als die Säure mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,22 drei Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde, blieb nur ein Teil unverändert. Zur Entfernung desselben wurde die Säure 12 Stunden mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und in verdünnter Lösung ausgefällt. Hierbei bleibt die aus der unveränderten Säure entstandene Δ^2-Tetrahydrosäure gelöst, während die dem Natriumamalgam gegenüber beständige, in Wasser unlösliche $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure gefällt wird. Zur Identifizierung wurde die letztere in den Methyläther verwandelt, der nach den Angaben des Herrn Dr. Muthmann in optischer und kristallographischer Beziehung mit dem Äther der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure übereinstimmte.

$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäuremethyläther.

Der Methyläther kristallisiert aus Äther in großen Kristallen vom Schmelzpunkt 85⁰, welche Herr Dr. Muthmann die Güte gehabt hat, zu messen. Derselbe gibt darüber folgendes an:

Kristalle aus Ligroin.

Kristallsystem: Monosymmetrisch.

$$a:b:c = 2{,}2408:1:3{,}5907,\ \beta = 87^0\,13'.$$

Tafeln nach einer Fläche, die als Basis $\{001\}\ 0\,P$ genommen wurde. Außerdem treten auf: $\{\bar{1}01\} + P\infty$, $\{\bar{1}11\} + P$ und $\{100\}\ \infty P\infty$, letztere Fläche nur schmal.

Durch die Basis tritt genau senkrecht eine optische Mittellinie und zwar die stumpfe aus, da selbst im Schneiderschen Apparat keine Achsen gesehen wurden. Achsenebene ist die Symmetrieebene, Doppelbrechung sehr stark.

Setzt man zu der Lösung des Methyläthers in Chloroform Brom hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslicher, kristallinischer Körper ab, der durch Waschen mit Holzgeist von schmierigen Substanzen befreit werden kann und bemerkenswerterweise mit alkoholischem Kali keine Terephtalsäure lieferte. Diese Substanz, sowie eine daneben entstehende schmierige, sollen noch weiter untersucht werden.

2,3-Dibromhexahydroterephtalsäure.

Bromwasserstoff wird von der $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure nur langsam aufgenommen. 1 g Methyläther wurde mit 20 ccm einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig 30 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Der Röhreninhalt wird vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand in kalter Sodalösung gelöst, filtriert, mit Permanganat bis zum Stehenbleiben der Farbe versetzt und darauf mit schwefliger Säure und Schwefelsäure angesäuert. Es scheidet sich ein kristallinischer Niederschlag ab, der nach einigem Stehen abfiltriert und mit Äther zur Entfernung einer darin unlöslichen Säure aufgenommen wird. In der wässerigen Mutterlauge ist eine leichter lösliche Säure enthalten, welche bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig dieselben Produkte lieferte wie der gefällte, schwerer lösliche Teil und daher wahrscheinlich eine geometrisch isomere Form derselben Substanz darstellt. Bei dieser Reduktion liefern beide Säuren die Δ^2-Tetrahydrosäure in beiden geometrisch isomeren Formen; die Bromatome werden daher nicht durch Wasserstoff ersetzt, sondern eliminiert, woraus hervorgeht, daß sie an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlich sind. Dieses Resultat ist sehr bemerkenswert, weil das Bromwasserstoffadditionsprodukt der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure unter den gleichen Bedingungen Hexahydrosäure liefert, und gestattet unter Hinzuziehung des Umstandes, daß die Dibromsäure bei der Behandlung mit alkoholischem Kali die $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure regeneriert, die Konstitution der $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure mit völliger Sicherheit festzustellen, wie in dem theoretischen Teil näher ausgeführt wird.

Eine genauere Untersuchung der 2,3-Dibromhexahydrosäure erfolgte nicht, weil das Produkt offenbar ein Gemenge verschiedener Substanzen war, was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, daß von der 2,3-Dibromhexahydrosäure nicht weniger als fünf geometrisch isomere Formen existieren können.

Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure.

Diese Säure kann auf drei verschiedenen Wegen erhalten werden:

1. durch Reduktion der $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Eisessig;
2. durch Reduktion der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure mit Natriumamalgam;
3. durch Reduktion der 2,3-Dibromhexahydrosäure mit Zinkstaub und Eisessig.

Die Darstellung dieser Säure aus der $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure erfolgt am besten genau so wie die der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure aus der Terephtalsäure, im Kohlensäurestrom, im Kältegemisch unter Schütteln und Zusatz des Natriumamalgams mit einem Male. Nach einer halben Stunde ist die Reduktion beendet. Man säuert schwach an, filtriert von einer sehr geringen Menge eines amorphen Niederschlages (wahrscheinlich $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure) ab und versetzt mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure. Hat man bei der Reduktion mit Natriumamalgam etwa die 12 fache Menge der Säure an Wasser angewendet, so scheidet sich beim Stehen über Nacht der größte Teil der fumaroiden Form als körnige Kristallmasse ab, welche zur Reinigung aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Da die fumaroide Säure immerhin ziemlich leicht löslich ist, so bleibt ein beträchtlicher Teil derselben neben der sehr leicht löslichen maleïnoiden gelöst. Um erstere zu entfernen, wird das Filtrat mit Äther extrahiert, der nach dem Verjagen desselben erhaltene Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen, zur Trockne verdampft, wieder mit kaltem Wasser ausgezogen, bis die Masse sich gleichmäßig in kaltem Wasser löst.

Die Reduktion der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure geschieht genau ebenso, nur erfordert die Operation etwas mehr Zeit, etwa $1^1/_2$ Stunden, bei Anwendung von 4 g. Die dritte Methode — Reduktion der 2,3-Dibromhexahydrosäure mit Eisessig und Zinkstaub geschieht nach dem in der ersten Abhandlung, S. 976, beschriebenen Verfahren — kommt aber als Darstellungsmethode nicht in Betracht. Hierfür eignet sich allein die Reduktion der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure.

Γ^{cistrans}-Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure.

Diese Säure ist in Wasser sehr viel leichter löslich als die Δ^1-Tetrahydrosäure. Zur Löslichkeitsbestimmung wurde eine heiß bereitete Lösung bei Zimmertemperatur fünf Tage stehen gelassen. Die Δ^2-Tetra-

hydrosäure brauchte unter diesen Umständen 588 Tle. Wasser zur Lösung, während die Δ^1-Tetrahydrosäure sich erst in 4066 Tln. löste. Für letztere ist in der ersten Abhandlung S. 970 eine größere Löslichkeit — 980 Tle. Wasser — angegeben, eine Differenz, die sich dadurch erklärt, daß in dem ersten Versuch die Lösung nicht so lange gestanden hatte und die Säure nicht ganz auskristallisiert war. In heißem Wasser ist die Δ^2-Säure sehr leicht löslich und scheidet sich daraus beim Abkühlen in körnigen Kristallen aus, beim Einkochen in rhomboederähnlichen Formen. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 220°, die Δ^1-Säure schmilzt erst über 300°.

Das Barytsalz ist viel leichter löslich als das der Δ^1-Säure und kristallisiert beim Verdunsten in deutlichen Kristallen. Das Cadmiumsalz kristallisiert in Blättchen und löst sich in 90 Tln. Wasser, während das Salz der Δ^1 etwa 1400 Tle. braucht. Das Silbersalz fällt in feinen, auch in der Wärme beständigen Nadeln aus, wenn man zu der mit Silbernitrat versetzten Lösung der Säure verdünntes Ammoniak hinzufügt.

Das Amid der $\Gamma^{cistrans}$-Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure, durch Behandlung der Ligroinlösung des Säurechlorides mit ätherischer Ammoniaklösung erhalten, zeigt nach Herrn Dr. Muthmann folgendes Verhalten:

„Kristalle aus Wasser.

Kristallsystem: Tetragonal.

$$a:c = 1:2{,}1505.$$

Feine Nädelchen nach der Hauptachse; Formen: $\{100\}\ \infty P\infty$ und die sehr spitze Pyramide $\{111\}\ P$.

Vollkommen spaltbar nach der Basis (001); durch Spaltblättchen sieht man das einachsige Kreuz, manchmal auch infolge optischer Anomalien eine zweiachsige Interferenzfigur mit kleinem Achsenwinkel.

Die Amide eignen sich gut zur Unterscheidung der beiden Tetrahydrosäuren. Während die oben beschriebenen Kristalle nämlich auf den Prismenflächen gerade auslöschen, zeigen die von dem Amid der Δ^1-Säure konische Refraktion; sie gehören dem rhombischen System an und es tritt durch die Prismenflächen eine Achse fast senkrecht aus."

Γ^{cis}-Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure.

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellte Säure löst sich in 37 Tln. kaltem Wasser und ist in heißem Wasser in jedem Verhältnis löslich. Die konzentrierte heiße Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer blätterigen Kristallmasse, beim langsamen Verdunsten scheidet sie sich in bergkristallähnlichen Formen ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 150 bis 155°, während die fumaroide Säure bei 220° schmilzt.

Das Barytsalz trocknet zu einem Gummi ein, das Cadmiumsalz ebenfalls. Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag.

Der Methyläther ist flüssig, ebenso das Bromid desselben, welches nach dem Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub und darauf folgendem Verseifen die ursprüngliche Säure regeneriert.

Die beiden geometrisch isomeren Formen verhalten sich in chemischer Beziehung ganz gleich. Durch Kochen mit Natronlauge geben sie die Δ^1-Tetrahydrosäure. Am besten führt man diese Umwandlung ebenso aus, wie die der $\Delta^{2,5}$- und der $\Delta^{1,5}$- in die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure, nämlich durch Einkochen der Lösung in Natronlauge bis zur Ausscheidung von Kristallen.

Der Beweis für die Identität der Säure mit der durch Reduktion der $\Delta^{1,4}$ in der Wärme erhaltenen Tetrahydrosäure wurde durch die Kristallform des Barytsalzes erbracht. Die Umwandlung der Δ^2- in die Δ^1-Tetrahydrosäure kann übrigens auch durch dreistündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180° bewirkt werden.

Die Lösung der Säure in wässeriger Soda wird durch Permanganat momentan ohne Bildung von Terephtalsäure oxydiert.

Die Δ^2-Tetrahydrosäure addiert Brom unter Bildung derselben 2,3-Dibromhexahydrosäure, welche durch Addition von Bromwasserstoff zur $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure entsteht, wie aus der Rückbildung der Δ^2-Tetrahydrosäure aus dem Bromid bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub hervorgeht.

Fügt man zu dem Säurechlorid der Δ^2-Tetrahydrosäure — erhalten durch Behandlung der Säure mit Fünffachchlorphosphor — Brom hinzu, so addiert sich dasselbe sofort unter Erwärmung. Die Masse wird mit Wasser zusammengebracht, mit schwefliger Säure versetzt und das ölige Säurechlorid mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des letzteren löst man das Säurechlorid zur Verseifung in konzentrierter Ameisensäure und läßt letztere verdunsten. Die Dibromhexahydrosäure hinterbleibt hierbei als körnige Kristallmasse, welche sich in chemischer Beziehung genau ebenso wie das Bromwasserstoffadditionsprodukt der $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure verhält, wie aus folgenden drei Reaktionen hervorgeht:

1. Sie entfärbt Permanganat in der Kälte nicht.
2. Sie liefert mit Eisessig und Zinkstaub die ursprüngliche Δ^2-Tetrahydrosäure zurück.
3. Mit ganz konzentriertem alkoholischem Kali erwärmt, gibt sie $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure, welche durch Darstellung des Methyläthers identifiziert wurde.

Zur Darstellung des Bromwasserstoffadditionsproduktes der Δ^2-Tetrahydrosäure wurde ebenso verfahren, wie dies bei der Δ^1-Tetrahydrosäure geschehen, indem die Säure mit in der Kälte gesättigter, wässeriger Bromwasserstoffsäure einen Tag im Wasserbade erhitzt wurde.

Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt, nach einigem Stehen die ausgeschiedene Säure abfiltriert, in Soda gelöst, filtriert, mit Permanganat bis zur Rotfärbung versetzt und die Säure dann durch verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von schwefliger Säure gefällt. Das ausgeschiedene, körnig kristallinische Pulver wurde mittelst Phosphorpentachlorid und Holzgeist in den Methyläther verwandelt, der nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 93° schmolz und sich sowohl hierdurch als auch durch seine Kristallform als identisch mit dem Additionsprodukt der Δ^1-Tetrahydrosäure, der 2-Monobromhexahydrosäure erwies, dessen Schmelzpunkt bei 94 bis 95° gefunden wurde. Der Güte des Herrn Dr. Muthmann verdanke ich folgende Angaben:

Hydrobromid des Tetrahydroterephtalsäuremethyläthers.

	Δ^1	Δ^2
$\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$	75° 26′	75° 25′
$001 : \bar{1}11$	56° 40′	56° 38′
$111 : \bar{1}11$	31° 9′	31° 10′

„Die Identität ist damit konstatiert [1]).“

Methyläther der $\Gamma^{cistrans}$-Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure.

Der Äther wurde durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl im Wasserbade dargestellt. Er bildet eine ölige Flüssigkeit, die bei 0° zu einer Kristallmasse erstarrt, welche einige Grade über 0° wieder schmilzt. Bei Winterkälte erhält man aus der Lösung in Ligroin gut ausgebildete Tafeln oder Prismen, die aber wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes bisher nicht gemessen werden konnten.

Brom verbindet sich mit dem Äther zu einem schön kristallisierenden Bromid.

Verhalten der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure gegen Natriumamalgam in der Kälte.

Während sich diese Dihydrosäure in der Wärme von Natriumamalgam mit Leichtigkeit in die Δ^1-Tetrahydrosäure überführen läßt, wird sie in der Kälte nur äußerst schwer davon angegriffen. 5 g der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure wurden mehrere Tage unter Abkühlung mit Wasser mit Natriumamalgam behandelt, die Flüssigkeit darauf angesäuert, erhitzt und von der ungelöst bleibenden Dihydrosäure abgesaugt. Äther extrahierte aus dem Filtrat nur eine geringe Menge einer in Wasser leicht löslichen Säure, welche sich ganz wie das Reduktionsprodukt der $\Delta^{1,3}$- und $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure verhielt und namentlich auch beim Umkristallisieren in eine sehr leicht und eine etwas weniger leicht lösliche Säure zerfiel. Das Barytsalz der letzteren zeigte ein Verhalten wie das der fumaroiden Δ^2-Tetrahydrosäure.

[1]) Vgl. Lieb. Ann. 245, 167.

Der leicht lösliche Teil der Säure gab beim Kochen mit Natronlauge eine schwer lösliche Säure, welche durch Darstellung des Barytsalzes mit der Δ^1-Tetrahydrosäure identifiziert wurde. Es kann also nicht zweifelhaft sein, daß bei der Reduktion der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure die Δ^2-Tetrahydrosäure in ihren beiden geometrisch isomeren Formen entsteht.

Zum Schlusse sage ich Herrn Dr. Friedrich Stolz, welcher mich auch bei diesem zweiten Abschnitte der Untersuchung auf das eifrigste und erfolgreichste unterstützt hat, meinen wärmsten Dank.

---

193. Mit William A. Noyes: Über die Succinylobernsteinsäure.

(München; Ber. 22, 2168 [1889].)

Vor einiger Zeit hat Baeyer[1]) den Dioxyterephtalsäureäther durch Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure in Succinylobernsteinsäureäther übergeführt, es ist aber noch nicht versucht worden, die freie Dioxyterephtalsäure durch Natriumamalgam in Succinylobernsteinsäure zu verwandeln. Diese Reduktion gelingt nun sehr leicht, wenn man die Vorsichtsmaßregeln beobachtet, welche Baeyer für die Reduktion der Terephtalsäure angegeben hat[2]).

4 g des nach Herrmann aus Succinylobernsteinsäureäther gewonnenen Dioxyterephtalsäureäthers werden durch einige Minuten langes Kochen mit 40 ccm einer 5 proz. Natronlauge verseift. Schüttelt man nun die stark abgekühlte Flüssigkeit in einer kleinen zugestopften Flasche mit 35 g 3 proz. Natriumamalgam in Eiswasser tüchtig um, so ist schon nach acht bis zehn Minuten alles Natrium verschwunden, und man erhält beim Eingießen der Flüssigkeit in mit Eisstücken versetzte verdünnte Schwefelsäure einen sehr reichlichen, gelblichweißen, pulverigen Niederschlag von Succinylobernsteinsäure. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren circa 60 Proz. der Theorie, indessen enthält die Säure noch kleine Mengen unveränderter Dioxyterephtalsäure, die sich nur durch mit erheblichem Verluste verbundene weitere Reduktion beseitigen lassen. Woraus das leicht lösliche Nebenprodukt besteht, und was bei längerer Einwirkung von Natriumamalgam entsteht, soll später untersucht werden. Die Succinylobernsteinsäure ist in Wasser sehr schwer löslich und scheint im aufgelösten Zustande durch den Sauerstoff der Luft allmählich wieder in Dioxyterephtalsäure zurückgeführt zu werden. Sie erleidet ferner in Berührung mit einer wässerigen Flüssigkeit, wie schon Herrmann[3]) beobachtet hat, eine allmähliche Zersetzung in Kohlensäure und die sehr leicht lösliche Succinylopropionsäure, wodurch die Löslichkeitsbestimmung erschwert wird. Zur Ausführung derselben wurde folgendermaßen verfahren: 0,2325 g

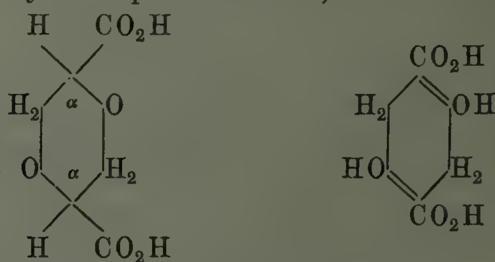
---

[1]) Ber. 19, 432. — [2]) Lieb. Ann. 251, 291. — [3]) Lieb. Ann. 211, 321.

Succinylobernsteinsäure wurden in einem kleinen Überschuß von Kalilauge gelöst, die Flüssigkeit auf 499 ccm mit Wasser verdünnt und 1 ccm verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Nach 10 Minuten langem Rühren wurde die gefällte Säure auf ein gewogenes Filter gebracht, mit 21 ccm Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. 0,1569 g wurden wieder gewonnen, woraus sich eine Löslichkeit von 1 Tl. Säure in 6600 Tln. Wasser bei 19,5° ergibt. Diese Zahl kann natürlich keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, indessen folgt doch daraus, daß die Succinylobernsteinsäure außerordentlich schwer löslich ist und in dieser Beziehung die größte Ähnlichkeit mit der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure besitzt, welche in 19 000 Tln. kaltem Wasser löslich ist.

Wenn man nun mit Hilfe dieser Tatsache die Frage diskutiert, ob die freie, in fester Form abgeschiedene Succinylobernsteinsäure Dioxydihydroterephtalsäure oder Diketohexahydroterephtalsäure ist, so wird man sich ohne Zweifel für die erstere Formel entscheiden müssen, da die Hexahydroterephtalsäure schon in 1000 Tln. kaltem Wasser löslich ist und sich aus verdünnten Lösungen in größeren Kristallen ausscheidet, was aller Wahrscheinlichkeit nach bei einem Diketoderivat derselben in noch höherem Maße der Fall sein würde. Hat man sich aber einmal dafür entschieden, die Succinylobernsteinsäure als ein Derivat der Dihydroterephtalsäure anzusehen, so ist es nach den neueren Untersuchungen von Baeyer[1]) nicht schwer, unter den vier isomeren Formen derselben die richtige auszusuchen; und zwar führen zwei verschiedene Wege zu demselben Resultat.

1. Stellt man sich die Succinylobernsteinsäure als Diketohexahydroterephtalsäure vor, so wird bei der Umlagerung in Dioxydihydroterephtalsäure der am α-Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoff als der labilste wandern müssen, woraus folgt, daß die Succinylobernsteinsäure die Dioxy-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäure ist[2]):



2. Die Terephtalsäure wird bei vorsichtiger und schneller Behandlung von Natriumamalgam zu $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure reduziert, welche bei längerem Verweilen in der alkalischen Flüssigkeit in die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure übergeht. Nun ist es zwar sehr wahrscheinlich, daß die Wasser-

[1]) Lieb. Ann. **251**, 257. — [2]) Von diesem Gedankengang geleitet hat Baeyer schon vor der Aufklärung der Natur der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure diese Formel für den Succinylobernsteinsäureäther aufgestellt. Lieb. Ann. **245**, 190.

stoffaufnahme bei der Reduktion der Dioxyterephtalsäure in der nämlichen Weise vor sich geht, aber auch ebenso unwahrscheinlich, daß die Succinylobernsteinsäure eine Dioxy-$\varDelta^{2,5}$-dihydroterephtalsäure ist, weil die Muttersubstanz in 300 Tln. kaltem Wasser löslich ist und in großen Kristallen kristallisiert. Man muß daher annehmen, daß dieselbe Umlagerung, welche bei der $\varDelta^{2,5}$-Dihydrosäure in der Kälte langsam, in der Wärme sofort erfolgt, bei dem Dioxyderivat auch in der Kälte ohne weiteres vor sich geht.

Das oben beschriebene Verfahren zur Gewinnung der Succinylobernsteinsäure ist die beste Methode zur Darstellung derselben. Herrmann erhielt bei der Verseifung des Äthers mit Alkalien nur eine geringe Ausbeute, ein besseres Resultat erhält man durch Verseifung des Äthers mit konzentrierter Schwefelsäure bei 50 bis 60⁰ und darauf folgende Trennung des dabei gebildeten Monoäthyläthers von der Säure nach Herrmann, indessen wird auch auf diesem Wege keine genügende Ausbeute erzielt.

Derivate der Succinylobernsteinsäure.

Im Besitze einer Methode, welche gestattet, diese Säure in beliebig großen Mengen darzustellen, haben wir das von Herrmann begonnene Studium der Derivate derselben weiter fortgesetzt. Herrmann hat bekanntlich durch Abspaltung von einem und von zwei Molekülen Kohlendioxyd die Succinylopropionsäure und das von ihm Tetrahydrochinon genannte Diketohexamethylen dargestellt. Wir haben nun die Einwirkungsprodukte von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Blausäure auf das letztere genauer untersucht.

Darstellung des p-Diketohexamethylens.

Die rohe, noch etwas Dioxyterephtalsäure enthaltende Succinylobernsteinsäure wird nach dem Trocknen im Vakuum im Knierohr einige Minuten lang im Ölbade auf 200⁰ erwärmt, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat. Destilliert man nun unter vermindertem Druck, so geht das Diketon als farblose, sofort kristallinisch erstarrende Flüssigkeit über, während die Dioxyterephtalsäure unzersetzt zurückbleibt. Den Schmelzpunkt haben wir bei 78⁰ gefunden, Herrmann[1]) gibt 75⁰ an. Seiner Beschreibung des Körpers haben wir sonst nichts hinzuzufügen.

Dioxim des Diketohexamethylens.

Das Dioxim scheidet sich kristallinisch ab, wenn man das Diketon mit freiem Hydroxylamin in konzentrierter Lösung zusammenbringt. Beispielsweise wurde folgendermaßen verfahren. Eine Lösung von 4,4 g Diketon in 15 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 8,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 11 g kristallisiertem kohlensaurem Natron

---

[1]) Lieb. Ann. 211, 322.

in ebenfalls 15 ccm Wasser versetzt. Nach zwei Stunden ist die fast sofort beginnende Abscheidung des Dioxims beendet. Die Substanz bildet farblose, kleine Kristalle, die in Wasser ziemlich löslich sind und, schnell erhitzt, bei 200°, langsam bei 192° unter geringer Zersetzung schmelzen. Die wässerige Lösung des Dioxims gibt mit salpetersaurem Silber einen weißen, pulverigen Niederschlag, der in kalter, verdünnter Salpetersäure sehr schwer löslich ist. Die Analyse zeigte, daß die Substanz nicht ganz rein war und wahrscheinlich etwas Monoxim enthielt.

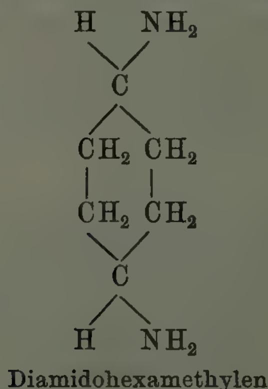
	Berechnet für $C_6H_8(NOH)_2$	Gefunden
C	50,70	51,23 Proz.
H	7,04	7,45 „
N	19,72	18,95 „

p-Diamidohexamethylen.

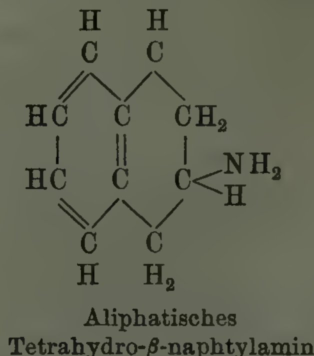
Das Dioxim läßt sich mit Alkohol und Natrium zu dem Diamidohexamethylen reduzieren, ebenso wie das Campheroxim bei dieser Behandlung in Bornylamin übergeht[1]). 2 g Dioxim wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und unter gelinder Erwärmung 6 g Natrium in kleinen Stücken, sowie weitere 70 ccm Alkohol allmählich hinzugefügt. Darauf wurde der Kolbeninhalt mit Wasserdampf behandelt, wobei darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit wegen der Schwerflüchtigkeit der Base möglichst konzentriert bleibt. Das in vorgeschlagener Salzsäure aufgefangene Destillat liefert bei dem Verdunsten das salzsaure Salz der Basis in Form einer farblosen, nicht hygroskopischen Kristallmasse von salzigem Geschmack. In Wasser ist es leicht, in Alkohol sehr schwer löslich und verflüchtigt sich beim Erhitzen teilweise unzersetzt, ohne zu schmelzen.

Die freie Base wird von Natronlauge aus der konzentrierten Lösung des Salzes in Form von Öltropfen abgeschieden und besitzt einen schwach ammoniakalischen Geruch.

In chemischer Beziehung gleicht das Diamidohexamethylen durchaus den von Bamberger entdeckten aliphatischen Tetrahydronaphtylaminen, was bei der Ähnlichkeit der Konstitution vorauszusehen war:



Diamidohexamethylen



Aliphatisches Tetrahydro-β-naphtylamin

[1]) Leuckart und Bach, Ber. 20, 111.

So liefert die freie Base, mit Kohlendioxyd behandelt, ein Carbonat, mit salpetriger Säure ein beständiges Nitrit, so färbt sich die Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid rotbraun, während sie von mit Schwefelsäure angesäuerter Kaliumbichromatlösung selbst beim Kochen nicht verändert wird.

Das Sulfat scheidet sich in Form sehr leicht löslicher Nadeln beim Verdunsten einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung des salzsauren Salzes ab.

Das Carbonat fällt beim Durchleiten feuchter Kohlensäure durch eine ätherische Lösung der Base sofort als ein weißer, voluminöser, undeutlich kristallinischer Niederschlag aus, der an der Luft rasch zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit zerfließt.

Das Nitrit fällt beim Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung der Base als weißer Niederschlag zu Boden, der in Wasser sehr leicht löslich ist. Die wässerige Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade das unveränderte Salz in Form einer kristallinischen Masse.

Das Chloroplatinat scheidet sich allmählich in gelben, schwerlöslichen Blättchen ab, wenn die Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt wird. Beim Erhitzen färbt es sich zuerst orange und zersetzt sich dann ohne zu schmelzen, aus kochendem Wasser kann es indessen ohne Veränderung umkristallisiert werden.

Eine Platinbestimmung lieferte mit der Formel $C_6H_{10}(NH_2 . HCl)_2 PtCl_4$ übereinstimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	37,35	37,08 Proz.

Diacetyldiamidohexamethylen wird durch Kochen des salzsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gewonnen. Der nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids hinterbliebene Rückstand lieferte nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge eine in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Masse, die von heißem Wasser leichter aufgenommen wird und beim Erkalten in wohlausgebildeten Nadeln auskristallisiert. Diese sind zuerst wasserhell, werden aber bald matt und undurchsichtig. Die Substanz schmilzt erst über 310°, verflüchtigt sich aber allmählich schon bei niedrigerer Temperatur.

Die Analyse lieferte für die Formel $C_6H_{10}(NHC_2H_3O)_2$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	60,61	60,88 Proz.
H	9,09	9,39 „

Versuche, die weiter unten beschriebene Hydrazinverbindung des Diketons zu dem Diamidohexamethylen zu reduzieren, gaben kein günstiges Resultat, da Zink und Essigsäure nur Anilin und Ammoniak lieferten und bei der Behandlung mit Natrium und Äthyl- oder Amylalkohol neben viel Hydrazohexamethylen nur wenig von der gewünschten

Base gebildet wurde. Ebensowenig gelang die direkte Reduktion des Paraphenylendiamins nach der Methode von Bamberger mit Natrium und Amylalkohol, da immer nur Spuren einer sich ähnlich verhaltenden Base gewonnen wurden.

In einem Falle wurde hierbei eine beträchtliche Menge von Diamyl-p-phenylendiamin erhalten.

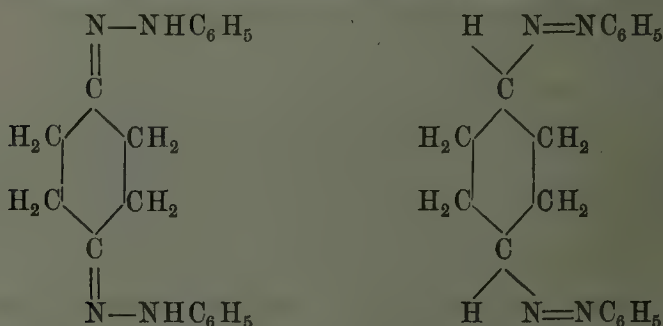
Diamylparaphenylendiamin bildet farblose Kristalle, die bei 49° schmelzen. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel $C_6H_4(NHC_5H_{11})_2$ übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	77,42	76,91 Proz.
H	11,29	11,14 „
N	11,29	11,53 „

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich.

Di-phenylhydrazon des p-Diketohexamethylens.

Versetzt man die wässerige Lösung des Diketons mit essigsaurem Phenylhydrazin, so bildet sich ein weißer Niederschlag, der allmählich gelb wird. Der weiße Körper schmilzt bei etwa 125° und verwandelt sich beim Umkristallisieren aus Alkohol in gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 150°. Es muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob hierbei eine Umlagerung stattfindet oder ein ursprünglich gebildetes Hydrazon in eine Azoverbindung des Hexamethylens übergeht:



Zur Darstellung dieser Verbindung ist es nicht nötig, das Diketon zu isolieren, da die Succinylobernsteinsäure sich in alkalischer Lösung direkt mit Phenylhydrazin verbindet und sodann beim Ansäuern unter Kohlensäureverlust in dieselbe Substanz verwandelt.

Zur Anstellung dieses Versuches verfährt man genau so, wie oben bei der Darstellung der Succinylobernsteinsäure angegeben worden ist. 4 g Dioxyterephtalsäureäther werden durch kurzes Kochen mit 40 ccm einer 10 proz. Natronlauge verseift. Die schnell abgekühlte und mit 7 ccm Phenylhydrazin und 30 g 3 proz. Natriumamalgam versetzte Flüssigkeit wird darauf unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure und Abkühlen mit Eiswasser bis zum Verschwinden des Natriumamalgams

geschüttelt, was ungefähr fünf bis zehn Minuten in Anspruch nimmt. Beim Eingießen der schnell von ungelöstem Phenylhydrazin abfiltrierten Flüssigkeit in überschüssige Essigsäure scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der bald gelb und unlöslich in kohlensaurem Natron wird, woraus hervorgeht, daß die ursprünglich gebildete Substanz die Phenylhydrazinverbindung der Succinylobernsteinsäure ist. Nach dem Waschen mit diesem Reagens wird die Substanz aus heißem Alkohol umkristallisiert. Der so erhaltene Körper bildet kleine Prismen von gelber Farbe und schmilzt bei 150 bis 151° unter Zersetzung und ist identisch mit dem aus dem Diketon gewonnenen. Im reinen Zustande ist er haltbar, im unreinen zersetzt er sich dagegen schon nach einigen Wochen vollständig.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung eines Dihydrazons, $C_6H_8(=N-NHC_6H_5)_2$, übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	73,97	73,55 Proz.
H	6,85	6,90 „
N	19,18	18,80 „

Das Hydrazon ist eine schwache Basis und bildet mit Salzsäure ein unbeständiges Salz, welches in Form eines weißen, kristallinischen Niederschlages ausfällt, wenn man etwas Salzsäure zu der alkoholischen Lösung hinzusetzt. In salzsäurefreiem Alkohol ist es, wahrscheinlich wegen teilweisen Zerfalles, leichter löslich. Basen machen das Hydrazon aus dem Salze wieder frei, auch beim bloßen Liegen an der Luft scheint es Salzsäure zu verlieren, wie aus folgenden Chlorbestimmungen hervorgeht, von denen die erste mit einem frisch bereiteten, die zweite mit einem einige Tage alten Präparat ausgeführt ist.

Berechnet für		Gefunden	
$C_6H_8(NNHC_6H_5 . HCl)_2$		I.	II.
Cl	19,45	20,05	17,93 Proz.

p-Di-phenylhydrazohexamethylen.

Behandelt man das Hydrazon mit Natrium und Alkohol, so wird es zu der Hydrazinverbindung des Hexamethylens reduziert, welche im Gegensatz zu den Hydrazoverbindungen der aromatischen Gruppe eine starke und sehr beständige Basis ist.

Bei dieser Reaktion wird das Hydrazon zur Hälfte in einen festen und zur Hälfte in einen flüssigen Körper verwandelt. Wir glauben, daß in diesen beiden Substanzen die fumaroide und maleïnoide Form derselben Hydrazinverbindung vorliegt, können indessen in bezug auf die ölförmige Substanz wegen der nicht vollständig stimmenden Analyse diese Ansicht vorläufig nur mit Vorbehalt aussprechen.

Bei dem Diamidohexamethylen gelang uns die Trennung in zwei geometrisch isomere Formen nicht, was indessen bei der geringen, uns zu Gebote stehenden Menge keineswegs gegen die Existenz derselben spricht.

Zur Darstellung der Hydrazinverbindung wurde die heiße Lösung von 5 g des Hydrazons in 80 g Äthylalkohol in kleinen Portionen, aber rasch in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben eingetragen, der mit 9 g in kleine Stücke zerschnittenen Natriums beschickt war. Nach dem Verschwinden des Natriums wurde der Alkohol mit den gebildeten flüchtigen Basen — Anilin und etwas Diamidohexamethylen — mit Wasserdampf übergetrieben. Das zurückbleibende, zum Teil kristallinisch erstarrende Öl wurde darauf mit Alkohol behandelt, welcher den öligen Teil aufnimmt.

Die feste Base, welche vermutlich die fumaroide Form darstellt, ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Sie ist völlig farblos und schmilzt bei 147 bis 148°.

Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel $C_6H_{10}(NHNHC_6H_5)_2$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	72,97	72,89 Proz.
H	8,11	8,43 „
N	18,92	19,10 „

Das Chlorhydrat fällt beim Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base in Form von silberweiß glänzenden Blättchen aus, die in Alkohol sehr schwer, in Wasser schwer löslich sind.

Die ölige Base wurde aus der alkoholischen Lösung durch Oxalsäure gefällt, und das Salz aus Wasser umkristallisiert. Das Salz enthält ein Molekül Kristallwasser, welches beim Erhitzen weggeht.

I. 0,2144 g verloren bei 120 bis 125° 0,0098 g an Gewicht.
II. 0,1958 „ „ „ 120 „ 128° 0,0090 „ „ „

Berechnet für 1 Mol. Wasser	Gefunden I	Gefunden II
4,46	4,56	4,59 Proz.

Das getrocknete Salz lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des neutralen oxalsauren Salzes:



$$C_6H_{10}(NHNHC_6H_5)_2,\ C_2H_2O_4$$

ziemlich übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	62,17	61,67	61,65 Proz.
H	6,74	7,85	7,45 „

aber darauf hinweisen, daß dem Körper noch etwas von einer wasserstoffreicheren Verbindung, vielleicht Diamidohexamethylen oder ein Zwischenprodukt, beigemengt ist.

Cyanhydrin des Diketohexamethylens.

Das Diketon addiert Blausäure mit größter Leichtigkeit. 1 g Substanz wurde mit 1,5 g Cyankalium zusammen verrieben und unter Um-

rühren 3 ccm konzentrierte Salzsäure tropfenweise zugesetzt. Die dickflüssig gewordene Masse wird darauf nach einigem Stehen mit Wasser behandelt, welches das darin fast unlösliche Cyanhydrin als eine feste Substanz zurückläßt. Aus dem Waschwasser extrahierte Äther einen leichter löslichen Körper, von dem wir es dahingestellt lassen, ob er das geometrisch isomere Cyanhydrin ist.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 180°, ist ganz farblos, leicht in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich.

Von Alkohol wird er sehr leicht, von Äther ziemlich leicht aufgenommen.

Die Analyse ergab Zahlen, die mit der Formel $C_6H_8(CN)_2(OH)_2$ übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	57,83	57,95 Proz.
H	6,02	6,34 „

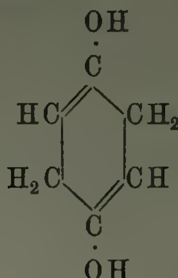
Das Cyanhydrin wurde durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure und darauf folgendes Kochen mit Barytwasser verseift. Es bildet sich so ein sehr schwer lösliches Barytsalz, welches aus heißem Wasser umkristallisiert werden kann, aus dem es sich teils in kurzen, dicken Prismen, teils in konzentrisch gruppierten Nadeln abscheidet. Es ist wahrscheinlich ein Salz der α-Dioxyhexahydroterephtalsäure. Beim Erhitzen auf 170 bis 180° verliert es 14,28 Proz., entsprechend $3^1/_2$ Mol. H_2O, berechnet 15,67 Proz. Das wasserhaltige Salz gab 33,59 Proz. Baryum, während die Formel $C_6H_8(OH)_2(CO_2)_2Ba + 3^1/_2 H_2O$ 34,08 Proz. Baryum verlangt.

Diese Säure entspricht der von Baeyer dargestellten α-Dibromhexahydroterephtalsäure und muß in diese übergeführt werden können.

Die Darstellung eines Diimids nach der Methode von Knorr gelang nicht. Als das Diketon mit essigsaurem Ammoniak, welches den Succinylobernsteinsäureäther so leicht in ein Diimid überführt, behandelt wurde, entstand ein roter, amorpher Körper, der sich in Alkohol mit schön grüngelber Fluorescenz löste. Dieser Umstand scheint auf einer Neigung des Diketons zur Bildung komplizierterer Kondensationsprodukte zu beruhen, welche dem Succinylobernsteinsäureäther abgeht. Auch die Darstellung des Glycols wollte nicht recht glücken. Natriumamalgam verwandelt das Diketon zwar leicht in einen süß schmeckenden Sirup, der aber weder kristallisiert noch flüchtig ist, weder mit Essigsäureanhydrid noch mit Benzoylchlorid nach Baumanns Methode kristallisierbare oder destillierbare Produkte gibt. Wir glauben daher, daß auch bei dieser Reaktion Kondensationen stattfinden.

Da die oben beschriebenen Reaktionen den Beweis liefern, daß das Tetrahydrochinon Herrmanns weder ein Chinon noch eine Hydroxylverbindung, sondern vielmehr ein wahres Diketon ist, so war es von Interesse zu untersuchen, ob der Körper sich auch wie seine Carbäth-

oxylverbindung, der Succinylobernsteinsäureäther in der tautomeren Form, als Dihydrohydrochinon:



verhalten könnte. Als das Diketon zu diesem Zwecke mit Essigsäureanhydrid sechs Stunden lang auf 155 bis 165° erhitzt wurde, blieb es fast vollständig unverändert. Mit Chloracetyl sechs Stunden auf 110 bis 120° erhitzt, wurde es zwar, wie die Chlorwasserstoffentwickelung zeigte, angegriffen, aber es wurden keine faßbaren Produkte erhalten. Festes Natriumalkoholat in ätherischer Lösung gibt mit der ätherischen Lösung des Diketons einen weißen Niederschlag, der sich an der Luft rasch bräunt, aber auch aus diesem gelang es nicht, mit Acetylchlorid ein faßbares Produkt zu erhalten, während Succinylobernsteinsäureäther auf diesem Wege mit der größten Leichtigkeit acetyliert wird. Wenn nun auch die Natriumverbindung sich möglicherweise von dem Dihydrohydrochinon ableitet, so besteht doch offenbar nur eine sehr geringe Neigung, aus der Keto- in die Oxyform überzugehen. Diese wird offenbar beim Succinylobernsteinsäureäther durch die Nachbarschaft der Carbäthoxylgruppe hervorgerufen, und man hat daher einstweilen das Diketohexamethylen aus der Reihe der tautomeren Formen zu streichen, was für die Theorie insofern von Wichtigkeit ist, als es zeigt, daß die Ringform allein nicht genügt, um den Widerstand aufzuheben, welcher dem Übergang der Ketoform in die Oxyform hindernd im Wege steht, sondern daß dazu eine Lockerung der am benachbarten Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatome, sei es durch eine Carboxylgruppe — wie bei der Succinylobernsteinsäure —, sei es durch eine zweite Ketogruppe — wie beim Phloroglucin — hinzutreten muß.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

194. Mit Friedrich Tutein: Über die Reduktionsprodukte der Oxyterephtalsäure.

(München; Ber. 22, 2178 [1889].)

Das große Interesse, welches die reduzierte Dioxyterephtalsäure — die Succinylobernsteinsäure — in wissenschaftlicher Beziehung besitzt, veranlaßte uns, die Reduktionsprodukte der Oxyterephtalsäure darzu-

stellen. Wir benutzten dazu dieselbe Methode, welche Baeyer und Noyes zur Überführung der Dioxyterephtalsäure in Succinylobernsteinsäure angewendet haben, nämlich die Reduktion mit Natriumamalgam.

Darstellung der Terephtalsäure und der Oxyterephtalsäure.

Die Terephtalsäure wurde anfangs aus p-Xylol, später auf leichter zugängliche Weise aus p-Toluidin (mittelst der Sandmeyerschen Reaktion, Verseifen des Nitrils und Oxydation der gebildeten p-Toluylsäure mit Permanganat) dargestellt.

In einem 5 Liter fassenden Rundkolben werden 188 g Kupfersulfat in 1125 g Wasser gelöst und unter Erwärmen auf 90° vorsichtig 210 g reines gepulvertes Cyankalium in kleinen Portionen zugegeben. Darauf werden 80 g p-Toluidin in 600 g Wasser und 150 g Salzsäure gelöst, mit 53 g Natriumnitrit diazotiert und die Diazoflüssigkeit allmählich in die Kupfercyanürcyankaliumlösung eingetragen.

Nach Beendigung der Reaktion wird noch einige Zeit lang erwärmt und dann das gebildete Nitril mit Wasserdämpfen übergetrieben. Dasselbe erstarrt in einem Kältegemisch zu gelblichweißen, spießförmigen Nadeln, welche abfiltriert und mit einem Gemisch von 3 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser auf dem Sandbade am Rückflußkühler erhitzt werden, bis die entstandene p-Toluylsäure in den Kolbenhals zu sublimieren anfängt. Die von der Schwefelsäure filtrierte und gut ausgewaschene p-Toluylsäure wird mittelst des Natriumsalzes gereinigt, darauf in Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt und mit einer 10 proz. Kaliumpermanganatlösung oxydiert, bis die Farbe nach mehrstündigem Kochen auf dem Wasserbade sich nicht mehr verändert.

Das überschüssige Permanganat wird durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt und die vom Braunstein abfiltrierte Flüssigkeit in der Wärme mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Terephtalsäure abscheidet. Um dieselbe von Spuren p-Toluylsäure zu reinigen, wird sie in den Methyläther verwandelt und nach Umkristallisieren und Verseifen desselben durch Säure wieder abgeschieden.

Oxyterephtalsäure.

Die Oxyterephtalsäure wurde nach der Vorschrift von Burckhard[1]) dargestellt.

Zum Nitrieren von 20 g Terephtalsäure wird aber zweckmäßiger ein Gemisch von 150 g entröteter rauchender Salpetersäure und 225 g gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure an Stelle der kristallisierten Pyroschwefelsäure angewendet. Man erzielt auf diese Weise eine bessere Ausbeute an Nitroterephtalsäure.

---

[1]) Ber. 10, 145.

Zur Reduktion der Nitrosäure werden 20 g derselben mit konzentrierter Salzsäure übergossen und in das Gemisch nach und nach 20 g granuliertes Zinn eingetragen. Die Reaktion wird gegen Ende durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, bis alles Zinn in Lösung ist. Beim Eingießen der Flüssigkeit in kaltes Wasser scheidet sich die Amidosäure in citronengelben Prismen ab. Aus 50 g Terephtalsäure wurden 40 g Amidosäure gewonnen. Die durch Kochen der diazotierten Amidosäure gebildete Oxysäure wird zu ihrer Reinigung mittelst Salzsäuregas und Methylalkohol in den Dimethyläther verwandelt. Nach Verseifen desselben mit verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ganz reine Oxyterephtalsäure.

Tetrahydrooxyterephtalsäure.

Die Oxyterephtalsäure wird von Natriumamalgam sehr leicht unter Bildung einer schmierigen, mit Äther schwierig extrahierbaren Säure reduziert, wenn man die Substanz mit Wasser und Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Beobachtet man indessen die Vorsichtsmaßregeln, welche Baeyer[1]) bei der Reduktion der Terephtalsäure angewendet hat, so erhält man eine leicht kristallisierbare Tetrahydrooxyterephtalsäure.

Darstellung der Tetrahydrooxyterephtalsäure.

2 g Oxyterephtalsäure werden in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst und mit der 30- bis 40fachen Menge Wasser verdünnt. Diese stark fluorescierende Lösung läßt man in einem Kältegemisch erstarren und schüttelt nach Zugabe von 40 g 3 proz. Natriumamalgam so lange in halbgefrorenem Zustande, bis die Fluorescenz verschwunden ist und eine herausgenommene Probe nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine Trübung, von unveränderter Oxysäure herrührend, mehr erkennen läßt.

Die Reduktion ist in kurzer Zeit beendet, dabei ist das Amalgam zersetzt worden, ohne daß man viel von einer Wasserstoffentwickelung bemerken konnte. Die vom Quecksilber getrennte und filtrierte Flüssigkeit wird darauf mit gekühlter verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther mehrmals extrahiert. Nach Verdunsten desselben erhält man die neue Säure in gelblichweißen, warzenförmigen, zu lockeren Krusten vereinigten Kristallen, welche mit etwas Wasser abgespült und darauf im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute über 50 Proz.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

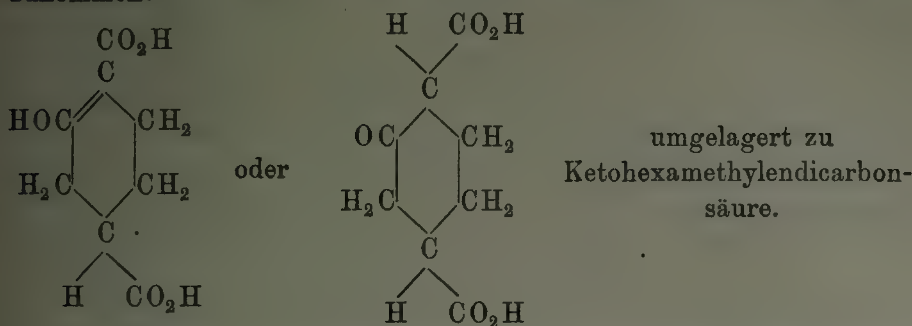
I. 0,137 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,2592 g CO_2 und 0,073 g H_2O.
II. 0,187 g Substanz lieferten 0,3538 g CO_2 und 0,095 g H_2O.
III. 0,1765 g „ „ 0,333 „ CO_2 „ 0,0952 g H_2O.

---

[1]) Lieb. Ann. **251**, 257.

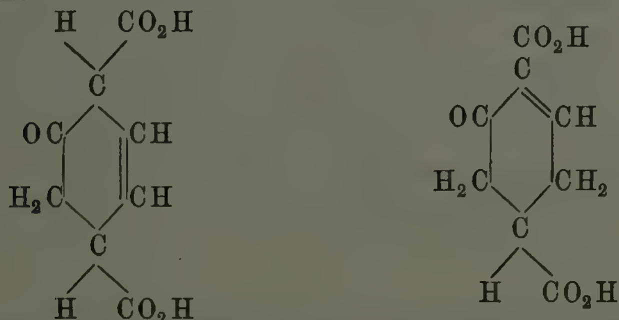
	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_8H_{10}O_5$
C	51,57	51,59	51,45	51,61 Proz.
H	5,9	5,6	5,9	5,4 „

Der neuen Säure könnten demnach folgende Konstitutionsformeln zukommen:



Die Tetrahydrooxyterephtalsäure löst sich mit Leichtigkeit in kohlensaurem Natron, Alkohol und Äther, schwieriger dagegen in kaltem Wasser. Ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung und sind gegen Permanganat unbeständig. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Kohlensäureentwickelung.

Der Umstand, daß die Oxyterephtalsäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam vier Wasserstoffatome aufnimmt, ist sehr auffallend, da nicht nur die Terephtalsäure, sondern auch die Dioxyterephtalsäure nur zwei Wasserstoffatome addieren. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Terephtalsäure bei der Reduktion in die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure übergeht und die Dioxyterephtalsäure in Succinylobernsteinsäure, hätte man erwarten sollen, daß bei der Behandlung der Oxyterephtalsäure mit Natriumamalgam eine von den beiden folgenden Säuren in der durch die Formelbilder ausgedrückten oder in einer tautomeren Form entsteht:



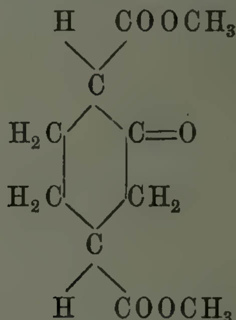
Es muß daher wohl angenommen werden, daß entweder die doppelten Bindungen in der Oxyterephtalsäure leichter reduzierbar sind, oder daß die Reduktion von vornherein in einem anderen Sinne verläuft als bei der Terephtalsäure.

Von allen Derivaten der Tetrahydrooxyterephtalsäure verdient der Äther derselben wegen seiner Beziehungen zum Succinylobernsteinsäure-

äther das größte Interesse. Leider war die Ausbeute aber so unbefriedigend, daß ein Studium der physikalischen Eigenschaften vorläufig unterbleiben mußte.

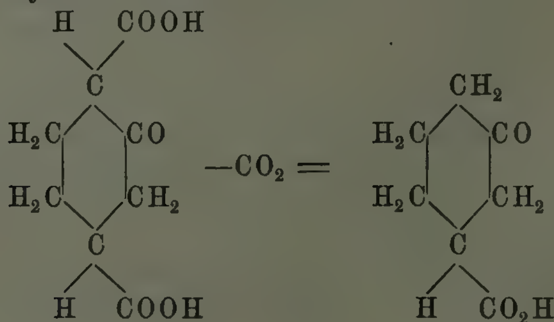
Methyläther der Tetrahydrooxyterephtalsäure.

Die hydrierte Säure wird in Methylalkohol gelöst und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Äther milchig aus und wird mittelst Chloroform mehrmals extrahiert. Nach Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert er mit anhängendem Öl in sternförmig gruppierten, federartigen Nadeln aus, welche nach Abpressen des gelblichen Öles umkristallisiert werden. Die Ausbeute an kristallisiertem Äther ist gering und es scheint das nebenbei gebildete Öl der Methyläther der durch Kohlensäureabspaltung entstehenden Säure zu sein. Der Schmelzpunkt des Äthers liegt zwischen 75 und 77°, seine Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. In kohlensauren Alkalien ist er löslich und kann durch Säuren wieder abgeschieden werden:



m-Ketohexahydrobenzoesäure.

Erwärmt man die Tetrahydrooxyterephtalsäure mit Wasser, so beginnt schon bei 60° eine Kohlensäureentwickelung. Trocken erhitzt, verliert die Substanz Kohlensäure erst bei 115 bis 120° unter Bildung eines farblosen Sirups, der nicht zum Kristallisieren zu bringen war und der deshalb nicht analysiert wurde. Aus der Analyse des Natriumsalzes und aus den später zu beschreibenden Reaktionen geht indessen hervor, daß dieser Körper durch Abspaltung eines Moleküls Kohlensäure aus der Tetrahydrooxyterephtalsäure entsteht und nichts anderes ist als die m-Ketohexahydrobenzoesäure:



Die Substanz mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser, ist durch Äther schwer extrahierbar. Bei der β-Stellung der Ketogruppe zu dem Carboxyl sollte sie eigentlich Eisenchlorid nicht färben, die beobachtete schwache Violettfärbung beruht daher wahrscheinlich auf einer Verunreinigung mit einer Spur unzersetzter Tetrahydrooxyterephtalsäure.

Natriumsalz der m-Ketohexahydrobenzoesäure.

Man kocht 1 Mol. Tetrahydrooxyterephtalsäure mit Wasser, bis die Kohlensäureentwickelung beendet ist und neutralisiert mit der berechneten Menge kohlensaurem Natron. Die beim Abdampfen im Wasserbade zurückbleibende dickflüssige Masse kristallisiert im Vakuum in feinen Nadeln, welche sehr hygroskopisch sind.

0,1238 g Natriumsalz hinterließen nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,0555 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Na	14,45	14,024 Proz.

Die Ketohexahydrobenzoesäure verhält sich gegenüber Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Blausäure durchaus wie ein einfaches Keton und entspricht in dieser Beziehung vollständig dem von Baeyer und Noyes beobachteten Verhalten des von Herrmann aus der Succinylobernsteinsäure dargestellten Diketohexahydrobenzols. Zur Darstellung des Oxims und des Phenylhydrazons bedient man sich besser der Tetrahydrooxyterephtalsäure, welche dabei mit der größten Leichtigkeit ein Molekül Kohlensäure abspaltet.

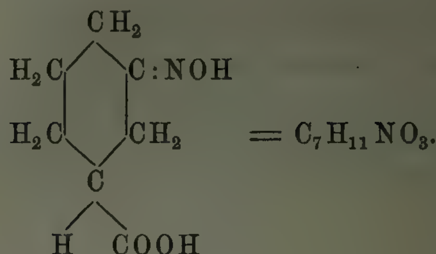
Oxim der Ketohexahydrobenzoesäure.

Bringt man fein gepulverte Tetrahydrooxyterephtalsäure mit einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zusammen, so scheint schon in der Kälte eine Einwirkung zu erfolgen, beim Erwärmen entwickelt sich Kohlensäure und dabei geht alle Säure in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim der Monocarbonsäure in kleinen, regelmäßigen, farblosen Kristallen aus, welche mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Das Oxim bildet ein helles, feines Kristallmehl, welches sich aus heißem Wasser umkristallisieren läßt, in kohlensauren Alkalien löslich ist und, auf 170° erhitzt, unter Zersetzung schmilzt.

Die Analyse von 0,2015 g Substanz ergab 0,3916 g CO_2 und 0,1296 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	53,0	53,5 Proz.
H	7,0	7,14 „

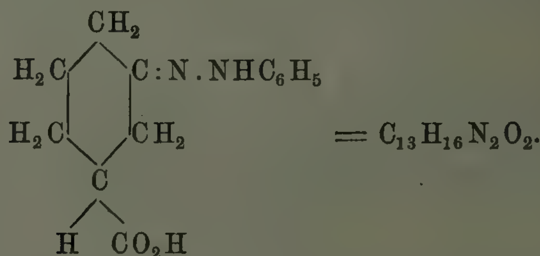
Eine Stickstoffbestimmung von 0,1311 g Substanz ergab 8,44 Proz. Stickstoff, berechnet 8,9 Proz.



Phenylhydrazon der Ketohexahydrobenzoesäure.

1 Mol. reines Phenylhydrazin wird in der nötigen Menge Wasser gelöst und darauf 1 Mol. fein gepulverte Tetrahydrooxyterephtalsäure zugefügt. In der Kälte bildet sich wahrscheinlich das unbeständige Hydrazid der Dicarbonsäure. Bringt man das Gefäß in ein Wasserbad von 50°, so bemerkt man alsbald eine Kohlensäureentwickelung. Das anfangs schmierig gewordene Produkt wird nach einiger Zeit feinkörnig. Bei gesteigerter Temperatur des Wasserbades erwärmt man noch so lange, bis keine Gasentwickelung mehr beobachtet werden kann, worauf der abgeschiedene kristallinische Niederschlag abfiltriert, mit warmem Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Das Phenylhydrazon bildet ein hellgelbes, feinkörniges Pulver, welches sich in kohlensauren Alkalien mit Leichtigkeit auflöst und durch Säuren wieder abgeschieden werden kann, was wohl durch die eine Carboxylgruppe bedingt ist.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 125°. Durch Oxydation mit alkoholischer Eisenchloridlösung konnte keine Azoverbindung erhalten werden, sondern es trat Harzbildung ein. Dieses Verhalten spricht auch dafür, daß das Phenylhydrazin sich mit der Ketogruppe zu einer Phenylhydrazonverbindung vereinigt hat und kein Hydrazid entstanden ist:



Aus der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,1848 g Substanz gaben 0,456 g CO_2 und 0,1215 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	67,28	67,24 Proz.
H	7,3	6,89 „

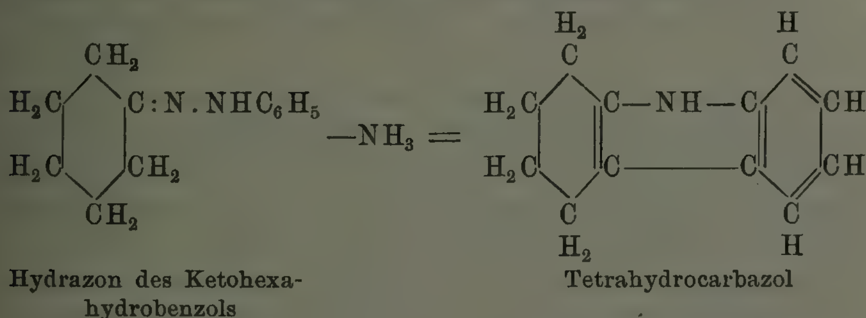
Stickstoffbestimmung von 0,2397 g Substanz:

	Gefunden	Berechnet
N	12,070	12,069 Proz.

Beim Erwärmen dieser Phenylhydrazonverbindung mit einer Mineralsäure tritt zuerst Lösung ein; beim Erkalten scheiden sich reichlich Kristalle einer Verbindung aus, welche ein Molekül Ammoniak weniger enthält.

Carbonsäure des Tetrahydrocarbazols.

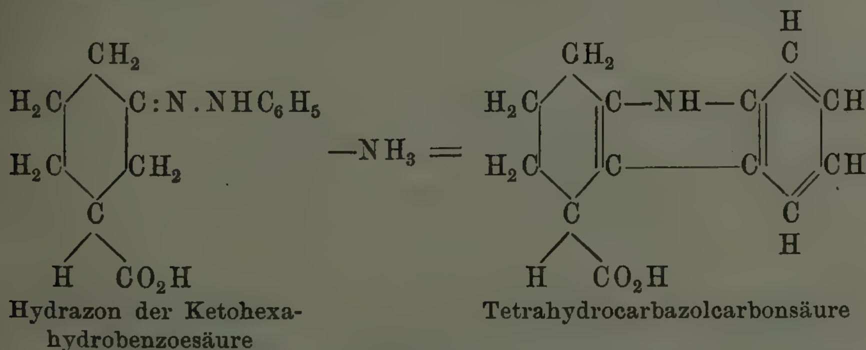
Drechsel[1]) hat bei der Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen das Hydrophenoketon erhalten, welches sich wie ein Ketohexahydrobenzol verhält und deshalb auch wohl zweckmäßiger so zu benennen ist. Aus diesem Keton erhielt er eine Phenylhydrazinverbindung, welche bei der Behandlung mit Mineralsäuren unter Ammoniakabspaltung in die von ihm Hydrophenanilid genannte Substanz übergeht. Diese Reaktion entspricht wohl unzweifelhaft den von Emil Fischer entdeckten Indolsynthesen vermittelst Hydrazinverbindungen, so daß das Hydrophenanilid als Tetrahydrocarbazol anzusprechen sein dürfte, eine Ansicht, die Drechsel (S. 69) ausgesprochen, aber ohne ausreichenden Grund kurz darauf wieder zurückgenommen hat.



Hydrazon des Ketohexahydrobenzols

Tetrahydrocarbazol

Genau ebenso verläuft der Vorgang bei der Behandlung des Hydrazons der Ketohexahydrobenzoesäure mit Mineralsäuren, indem eine Carbonsäure des Tetrahydrocarbazols entsteht, bei der nur die Stellung der Carboxylgruppe fraglich bleibt:



Hydrazon der Ketohexahydrobenzoesäure

Tetrahydrocarbazolcarbonsäure

Die Verbindung löst sich in kohlensauren Alkalien und kann durch Säuren wieder abgeschieden werden.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem., N. F., 38, 65.

Die Tetrahydrocarbazolcarbonsäure schmilzt bei 230° und zersetzt sich bei höherer Temperatur in fäkalartig riechende Produkte, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot färben.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	72,17	72,5 Proz.
H	6,4	6,049 „
N	7,0	6,51 „

Cyanhydrin der Ketohexahydrobenzoesäure.

Die Ketohexahydrobenzoesäure addiert mit größter Leichtigkeit Blausäure und verwandelt sich in ein Cyanhydrin, aus welchem durch Verseifen eine Hexahydrooxyisophtalsäure gewonnen werden kann.

1 g Tetrahydrooxyterephtalsäure wird im Ölbade auf 120 bis 130° einige Minuten lang erwärmt, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat. Die als dicker Sirup erhaltene Monocarbonsäure wird alsdann in einem Kältegemisch mit 1,5 g reinem gepulvertem Cyankalium zusammengemengt und darauf tropfenweise 3 bis 4 ccm rauchende reine Salzsäure zugefügt. Unter öfterem Umschütteln läßt man das Gemisch 12 Stunden lang stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und extrahiert das gebildete Cyanhydrin mit Äther. Nach Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert das Produkt in farblosen, harten, monoklinen Kristallen, welche auf Tonteller getrocknet, nochmals aus Alkohol umkristallisiert und schließlich ganz rein erhalten werden.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 130 bis 140°, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

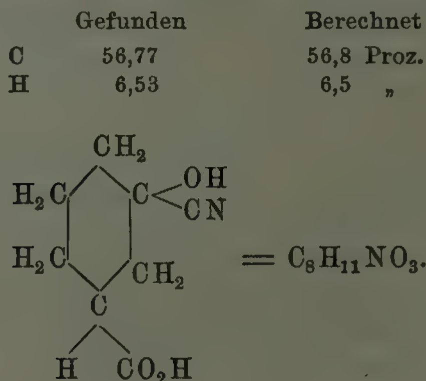
Resultat der Analyse:

0,1545 g Substanz gaben 11,8 ccm Stickstoff bei 19° und 718 mm Bar., entsprechend:

	Gefunden	Berechnet
N	8,25	8,284 Proz.

0,1826 g Substanz gaben 0,3801 g CO_2 und 0,1073 g H_2O, entsprechend:

	Gefunden	Berechnet
C	56,77	56,8 Proz.
H	6,53	6,5 „



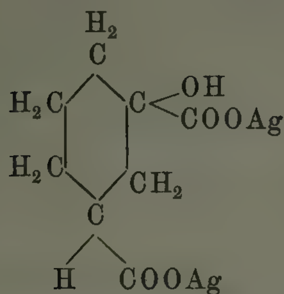
Verseifung des Cyanhydrins.

Das Cyanhydrin wird in einem Kölbchen mit Rückflußkühler mehrere Stunden lang mit rauchender Salzsäure gekocht. Nachdem hierauf die Salzsäure durch Eindampfen zum größten Teil verjagt ist, kristallisiert die neue Säure in harten, warzenförmigen Kristallen aus, welche über Ätzkali getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert werden. Die Säure gibt mit Schwermetallen unlösliche Salze.

Das Silbersalz war beständig und konnte analysiert werden.

0,114 g Substanz gaben 0,068 g Silber, entsprechend:

	Gefunden	Berechnet
Ag	53,33	53,7 Proz.



Bei dem nicht normalen Verlauf der Reduktion der Oxyterephtalsäure war es von Interesse zu untersuchen, welche Produkte bei der Reduktion einer alkylierten Oxyterephtalsäure entstehen. Diese Arbeit hat wegen Mangel an Zeit bis jetzt nicht weiter als bis zur Darstellung der Methyl- und Benzyloxyterephtalsäure geführt werden können, soll aber demnächst fortgesetzt werden.

Methyloxyterephtaläthersäure.

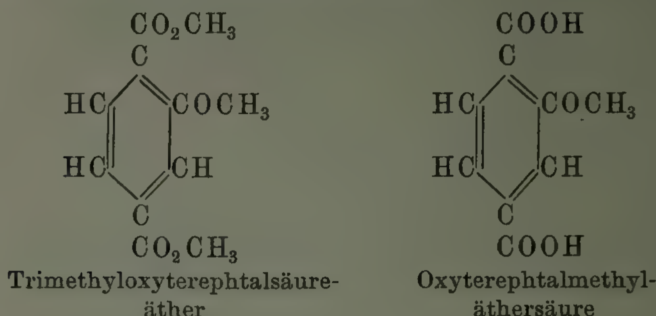
Dieser Körper ist schon von Schall (Ber. **12**, 828) durch Oxydation von m-Homosalicylmethyläthersäure und von Paternò und Canzoneri (Gazz. chim. **9**, 455; Jahresber. **1879**, 519) dargestellt worden.

Es wurde nach Angabe von Burckhard (Ber. **10**) 1 Mol. Oxyterephtalsäuredimethyläther, 1 Mol. NaOH und überschüssiges Jodmethyl mit trockenem Holzgeist längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 220 bis 240° erhitzt.

Beim Öffnen der Röhren zeigt sich ein sehr starker Druck und das nach Verdunsten des Jodmethyls zurückbleibende Öl löst sich zum großen Teil in verdünnter Natronlauge. Es war nur wenig Trimethyläther gebildet worden, der Hauptteil bestand aus oxyterephtalsaurem Natron. Der Trimethyläther wird mit Äther extrahiert und erstarrt nach einiger Zeit zu konzentrisch geordneten, verfilzten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 65° liegt.

Es wurden mehrere Versuche gemacht, den Trimethyläther in besserer Ausbeute zu erhalten. Das trockene Natriumsalz des Äthers wurde mit Jodmethyl und Holzgeist erhitzt, das Bleisalz des Äthers ebenso; aber bei keinem Versuch wurde ein günstiges Resultat erhalten.

Nach Verseifen des Äthers mit Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheiden sich reichlich kleine, auf beiden Seiten zugespitzte Prismen aus, deren Schmelzpunkt bei 276 bis 279° liegt und die demnach identisch sind mit der von Schall und Paternò beschriebenen Oxyterephtalmethyläthersäure:



Trimethyloxyterephtalsäure-äther — Oxyterephtalmethyl-äthersäure

Benzyloxyterephtalsäure.

Man stellt zunächst das Natriumsalz des Oxyterephtalsäuredimethyläthers dar, indem man letzteren in Äther löst und die berechnete Menge Ätznatron, in wenig Wasser gelöst, hinzufügt.

Nach kräftigem Umschütteln scheidet sich das Natronsalz des Äthers als gelbes, kristallinisches Pulver ab, welches abfiltriert und getrocknet wird.

1 Mol. dieses Natriumsalzes wird in der nötigen Menge Alkohol gelöst, darauf mit 1 Mol. reinem Benzylchlorid versetzt und ungefähr sechs Stunden lang im Kochen gehalten. Nach Beendigung der Reaktion hat sich Kochsalz abgeschieden. Man entfernt nun den Alkohol und überschüssiges Benzylchlorid, indem man überhitzten Wasserdampf in den Kolben leitet, bis im Destillat kein Geruch nach Benzylchlorid mehr wahrnehmbar ist. Der Benzyläther scheidet sich als Öl ab. Dasselbe wird in Äther aufgenommen und letzterer mehrmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen, um Spuren von unverändertem Oxyäther zu entfernen. Nach Verdunsten des Äthers bleibt der Benzyloxyterephtalsäuredimethyläther als farbloses Öl zurück.

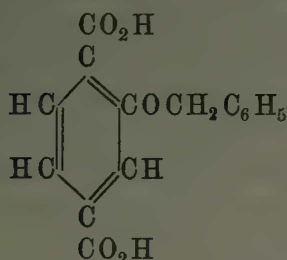
Der Äther wird mit methylalkoholischem Kali verseift; beim Ansäuern des gebildeten Natriumsalzes fällt die Säure als weißer, voluminöser, gut filtrierbarer Niederschlag aus. Dieselbe gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion, ist in Wasser fast unlöslich und kann aus Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln kristallisiert erhalten werden.

Schmelzpunkt 230 bis 240°. — Ausbeute befriedigend.

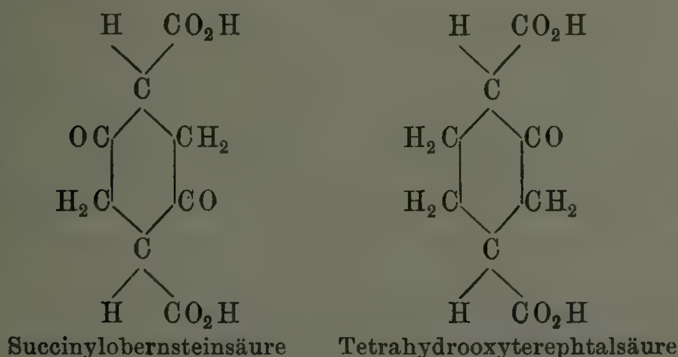
Die Analyse ergab:

0,2639 g Substanz gaben 0,6365 g CO_2 und 0,1070 g H_2O, entsprechend:

	Gefunden	Berechnet
C	65,785	66,17 Proz.
H	4,5	4,41 „



Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß die Ergebnisse dieser Arbeit die vollständige Übereinstimmung im Verhalten der Dihydrodioxy- und der Tetrahydromonooxyterephtalsäure beweisen, eine Übereinstimmung, die bei der Anwendung der Ketoformeln für beide Säuren auch im Bilde deutlich zutage tritt.



Succinylobernsteinsäure Tetrahydrooxyterephtalsäure

---

195. Mit Ernst Kochendoerfer: Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phloroglucin und Resorcin.

(München; Ber. 22, 2189 [1889].)

Nach den Angaben von Baeyer verbindet sich das Phloroglucin mit Hydroxylamin zu dem kristallisierenden Trioxim, während durch Einwirkung von Phenylhydrazin nur ein schmieriges Harz erhalten werden konnte (Ber. 19, 159). Wir haben daher die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phloroglucin einem erneuten Studium unterworfen.

Salzartige Verbindung des Phenylhydrazins mit Phloroglucin.

Reibt man 3 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Phloroglucin zusammen, so wird die anfangs weiche Masse nach einiger Zeit unter kaum merklicher Wärmeentwickelung fest. Durch Auflösen der pulver-

förmigen Masse in Alkohol oder Äther erhält man die Verbindung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in schwach gelblich gefärbten, kristallinischen Warzen. Besser und leichter rein erhält man diese Verbindung durch Auflösen von Phloroglucin in wenig absolutem Alkohol und Hinzufügen von 3 Mol. Phenylhydrazin; nach 24 stündigem Stehen in einem verschlossenen und vor Licht geschützten Glase scheidet sie sich in warzenförmigen Kristallen aus. Dieselben werden auf ein Filter gebracht, gut abgesaugt und mit kaltem Benzol so lange gewaschen, bis der Geruch nach Phenylhydrazin verschwunden ist. Man erhält so die Verbindung nach dem Trocknen auf dem Tonteller in farb- und geruchlosem Zustande. Sie schmilzt zwischen 78 bis 83°. Bei der Analyse der im Vakuumexsiccator getrockneten Substanz wurden gefunden:

	Berechnet für $C_6H_3(OH)_3 + 3\,C_6H_5NH.NH_2$	Gefunden I	Gefunden II	
C	64,0	64,14	—	Proz.
H	6,66	6,69	—	„
N	18,66	—	18,68	„

Dieses Additionsprodukt ist nicht beständig, sondern zersetzt sich bald unter Braunfärbung. Die Analyse muß mit Bleichromat ausgeführt werden, da durch Mischen mit Kupferoxyd Zersetzung eintritt.

Daß diese Substanz wirklich nur eine salzartige Verbindung ist, beweist ihr Verhalten gegen Natronlauge, indem dadurch in der Kälte schon Phenylhydrazin abgespalten wird. Dieser Körper entspricht demnach dem Anilinphenolat und ähnlichen Verbindungen. Bemerkenswert ist dabei, daß es Mylius (Ber. **19**, 1002) zwar gelang, Anilinverbindungen mit Hydrochinon, Brenzkatechin und Pyrogallussäure herzustellen, aber nicht mit Resorcin, welches sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, mit größter Leichtigkeit mit Phenylhydrazin zu einem Salz verbindet.

1, 3, 5-Dis[1])phenylhydrazophenol.

Behandelt man Phloroglucin in der Kälte oder in der Wärme in saurer Lösung mit Phenylhydrazin, so erhält man immer harzartige Kondensationsprodukte. Dagegen gelingt die Bildung eines dem Trioxim entsprechenden Körpers bei Anwendung von freiem Phenylhydrazin, wobei nur zu bemerken ist, daß die Reaktion nicht weiter als bis zum Eintritt von 2 Mol. Phenylhydrazin vorschreitet, aus Gründen, die später erörtert werden sollen.

Übergießt man das trockene Additionsprodukt mit wenig absolutem Alkohol oder läßt das Gemisch von Phloroglucin, Phenylhydrazin und Alkohol, welches zur Darstellung der salzartigen Verbindung dient, in einem gut verschlossenen Glase bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so lösen sich die Kristalle des Salzes allmählich wieder ganz auf, besonders

---

[1]) Der Name ist nach Analogie der Disazoverbindungen gebildet.

wenn man die Masse bisweilen mit einem Glasstabe gut durcheinander rührt, zu gleicher Zeit färbt sich die Flüssigkeit dunkelorange bis braun. Nach vier- bis sechstägigem Stehen beginnt eine Abscheidung von harten, prismatischen Kristallen, welche auf ein Filter gebracht, gut abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen werden. Um sie vollständig von dem hartnäckig anhaftenden Phenylhydrazin zu befreien, kristallisiert man sie am besten einige Mal aus heißem Toluol um, woraus sie in zu Warzen vereinigten Nadeln kristallisieren. Aus der alkoholischen Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen gewinnen, wenn man den Alkohol im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure teilweise abdunsten läßt. Erwärmung ist jedoch zu vermeiden, da man sonst ein dickes, schwarzbraunes Öl erhält, welches nicht mehr kristallisiert. Die zweimal aus Toluol umkristallisierte Verbindung stellt farb- und geruchlose Nadeln dar, welche zwischen 143 bis 144^0 schmelzen. Bei der Analyse gab die im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz:

	I	II	III	
C	—	—	70,54	Proz.
H	—	—	6,21	„
N	18,46	18,5	—	„

Diese Zahlen stimmen für eine Verbindung mit 2 Mol. Phenylhydrazin, welche durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser entsteht:



$$C_6H_6O_3 + 2\,C_6H_8N_2 = C_{18}H_{18}N_4O + 2\,H_2O.$$

Berechnet

C 70,58 H 5,88 N 18,3 Proz.

Diese Verbindung ist ganz beständig und färbt sich erst nach längerem Liegen an der Luft schwach gelblich. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich, ebenso in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe. In Mineralsäure löst sie sich mit rotgelber Farbe, die beim Erhitzen unter völliger Zersetzung der Substanz schmutzig braun wird.

Es wurde nun versucht, ein drittes Molekül Phenylhydrazin einzuführen. Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung in wenig heißem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten noch 2 Mol. Phenylhydrazin zugesetzt und dann in einem verschlossenen Glase beiseite gestellt. Nach einiger Zeit kristallisierte jedoch wieder dieselbe Verbindung aus, wie aus der Schmelzpunktbestimmung und der Analyse hervorging. Auch beim direkten Erwärmen der Verbindung mit Phenylhydrazin gelang es nicht, die gesuchte Verbindung zu erhalten.

Pentabenzoylverbindung.

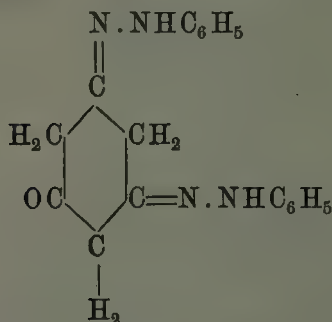
Zu deren Darstellung löst man die Disphenylhydrazoverbindung in 10proz. Natronlauge, fügt Benzoylchlorid im Überschuß hinzu und schüttelt so lange tüchtig um, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Hierbei scheidet sich die Benzoylverbindung in gelben,

etwas harzigen Massen ab. Diese werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr alkalisch reagiert, dann in absolutem Alkohol gelöst, mit wenig Tierkohle versetzt und am Rückflußkühler einige Zeit gekocht. Hierauf wird heiß filtriert, beim Erkalten und langsamen Abdunsten des Alkohols scheidet sich die Benzoylverbindung in langgestreckten Prismen aus. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man sie in weißen, wohl ausgebildeten Prismen. Dieselben schmelzen bei 176°.

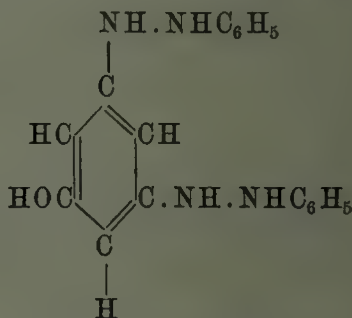
Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{53}H_{38}O_6N_4$	Gefunden I	Gefunden II
N	6,78	7,14	6,99 Proz.

Diese Verbindung ist, kristallisiert, in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Wasser und verdünnter Natronlauge unlöslich und wird erst nach längerem Kochen mit konzentrierter Natronlauge verseift. Aus der Entstehung einer Pentabenzoylverbindung geht hervor, daß bei der Kondensation des Phenylhydrazins mit Phloroglucin das ursprünglich gebildete Hydrazon eine Umlagerung in eine Hydrazinverbindung des Phenols erleidet, weil erstere höchstens Tribenzoylverbindung liefern könnte:



Disphenylhydrazon des Phloroglucins.



Disphenylhydrazophenol.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch die Überführung des Dishydrazins in eine Disazoverbindung geliefert.

1, 3, 5-Disphenylazophenol.

Löst man einen Teil des Disphenylhydrazophenols in ungefähr der zehnfachen Menge Alkohol und setzt dann alkoholische Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit momentan dunkel rotbraun. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man während einiger Minuten ganz gelinde und verdünnt dann sofort mit viel Wasser. Hierbei scheidet sich die Azoverbindung in rotbraunen Flocken ab, welche man am besten durch mehrmaliges Extrahieren mit Äther der Flüssigkeit entzieht. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt die Azoverbindung als rotbraune, spröde, kristallinische Kruste zurück. Beim Umkristallisieren aus heißem Chloroform scheidet sich die Verbindung beim ganz lang-

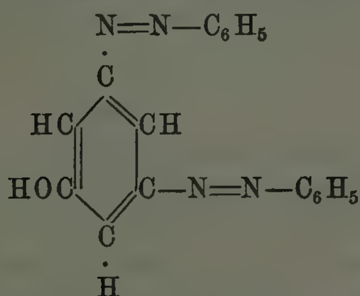
samen Abdunsten des Lösungsmittels in schönen, roten, stumpfen Nadeln ab, welche im reflektierten Lichte stahlblau erscheinen. Mitunter scheidet sich die Azoverbindung aus der ätherischen Lösung mit einer harzigen Verunreinigung ab, besonders wenn man die Eisenchloridverbindung in ziemlich konzentrierter Lösung lange in der Wärme darauf einwirken läßt. Die Reinigung gelingt jedoch leicht mittelst des Natronsalzes.

Man löst die harzige Masse in heißer, verdünnter Natronlauge, worin sie vollständig mit rotbrauner Farbe löslich ist, und kühlt rasch ab, wobei sich dann das Natronsalz in prachtvollen, goldglänzenden Blättchen abscheidet. Durch Zersetzen dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure ist dann die Azoverbindung leicht rein zu erhalten. Dieselbe schmilzt zwischen 176 bis 177°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{18}H_{14}N_4O$	I	II	
C	71,54	71,31	—	Proz.
H	4,63	4,94	—	„
N	18,63	—	18,51	„

Die Azoverbindung ist in Alkohol und Äther leicht, in Chloroform etwas schwerer löslich. In verdünnter Natronlauge löst sie sich beim Kochen, beim Abkühlen scheidet sich dann das Natronsalz, wie oben schon erwähnt, in goldglänzenden Blättchen ab, das Natronsalz wird jedoch durch Behandeln mit Wasser schon zersetzt.

Dieser Azoverbindung kommt unzweifelhaft die Formel:



zu, womit auch die Existenz eines Natronsalzes, sowie die Bildung einer Monobenzoylverbindung im Einklang steht.

Benzoyläther der Azoverbindung.

Zu dessen Darstellung geht man am besten vom Natronsalz aus. Man löst dieses in verdünnter Natronlauge, setzt Benzoylchlorid zu und schüttelt tüchtig um. Hierbei scheidet sich der Benzoyläther pulverförmig ab. Derselbe ist in Alkohol und Äther ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Essigäther. Aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther scheidet er sich beim langsamen Verdunsten als sandiges, rotbraunes Kristallpulver ab. Durch Umkristallisieren aus heißem Chloroform erhält man ihn in roten, feinen, federartigen Nadeln. Die-

selben fangen bei 138° an zusammenzusintern und schmelzen dann zwischen 148 bis 150°. Zur Analyse wurde die Substanz zuvor im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

	Berechnet für $C_{25}H_{18}N_4O_2$	Gefunden I	Gefunden II	
C	73,89	73,70	—	Proz.
H	4,43	4,63	—	„
N	13,79	—	13,71	„

Der Benzoyläther ist in verdünnter Natronlauge unlöslich, beim Kochen mit konzentrierter wird er allmählich gelöst, indem er zugleich verseift wird.

Betrachtet man nun an der Hand der beschriebenen Tatsachen die Vorgänge, welche sich bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phloroglucin abspielen, so ergibt sich folgendes.

Zunächst verhält sich das Phloroglucin wie ein Phenol, indem es, ähnlich wie das Resorcin, eine salzartige Verbindung liefert.

Beim Stehen erleidet es indessen eine tautomere Umlagerung, in folgederen sich successive 1 und 2 Mol. Phenylhydrazin damit verbinden. Bliebe nun das Phloroglucin auch nach der Verbindung mit dem letzteren in der Ketonform bestehen, so wäre nicht einzusehen, weshalb sich nicht ebenso 3 Mol. addieren können, wie dies beim Hydroxylamin der Fall ist. Man muß daher annehmen, daß von dem Augenblick ab, wo 2 Mol. Phenylhydrazin aufgenommen worden sind, die Fähigkeit des Phloroglucins, in der Ketonform zu existieren (vielleicht infolge der größeren Basizität der Verbindung), aufhört, wodurch selbstverständlich die Aufnahme eines dritten Phenylhydrazinmoleküls unmöglich wird.

Salzartige Verbindung des Resorcins mit Phenylhydrazin.

Reibt man 1 Mol. fein gepulvertes Resorcin mit 2 Mol. Phenylhydrazin zusammen, so wird die anfangs weiche, teigartige Masse nach kurzer Zeit unter bedeutender Wärmeentwickelung vollständig hart, so daß man sie leicht pulverisieren kann. Löst man das Pulver in heißem Benzol, worin es leicht löslich ist, so kristallisiert beim Erkalten die Verbindung in feinen Nadeln aus. Dieselben werden sofort auf ein Filter gebracht, gut abgesaugt und mit wenig kaltem Benzol gewaschen, bis der Geruch nach Phenylhydrazin verschwunden ist. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man die Verbindung als feine, weiße, atlasglänzende Nadeln, welche bei 76° schmelzen. Die im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	Berechnet für $C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_6H_5NHNH_2$	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III	
C	66,25	66,11	—	—	Proz.
H	6,74	6,85	—	—	„
N	17,17	—	17,58	17,35	„

Die gleiche Verbindung erhält man auch durch Auflösen von 1 Mol. Resorcin in wenig Alkohol und Zusatz von 2 Mol. Phenylhydrazin; nach einigem Stehen scheiden sich dann feine Nadeln aus, welche denselben Schmelzpunkt haben und bei der Analyse auch dieselben Zahlen geben, wie die auf die erstere Art gewonnene Verbindung. Dieser Körper ist in Alkohol und Äther leicht löslich. Durch Natronlauge wird er unter Abscheidung von Phenylhydrazin augenblicklich zersetzt, auch Wasser scheint in dieser Weise spaltend zu wirken. Der Luft und dem Licht ausgesetzt, ist er unbeständig, indem er sich bald gelb, dann braun färbt und schließlich zu einer zähen, braunen Masse zerfließt. Bei dieser Zersetzung entweicht Stickstoff und Ammoniak und die zurückbleibende schwarzbraune Masse riecht stark nach Benzol. Die Substanz hält sich also nur im Vakuumexsiccator unverändert. Die Analyse muß mit Bleichromat ausgeführt werden, da durch Mischen mit Kupferoxyd schon Zersetzung eintritt und Ammoniak abgespalten wird, wodurch natürlich fehlerhafte Resultate erzielt würden.

Läßt man eine wässerige Lösung von 1 Mol. Resorcin mit 2 Mol. Phenylhydrazin und 2 Mol. Essigsäure in einem gut verschlossenen Glase, vor Licht geschützt, bei einer Temperatur von 4 bis 5^0 stehen, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkelorange und scheidet nach sechs- bis achttägigem Stehen eine braune Masse ab, zu gleicher Zeit tritt eine Gasentwickelung auf. Es scheint, daß hier dieselbe Zersetzung vor sich geht, wie bei der kristallisierten Verbindung beim Liegen an der Luft. Eine alkoholische Lösung der Verbindung bleibt jedoch unverändert und ohne sich merklich dunkler zu färben. Die Bildung eines einfachen Kondensationsproduktes, wie es das Phloroglucin liefert, konnte demnach beim Resorcin nicht konstatiert werden.

---

197. Über die Konstitution des Benzols.

Dritte Abhandlung.

(München; Lieb. Ann. 256, 1 [1890].)

Über die Reduktionsprodukte der Dichlormuconsäure;

von **Hans Rupe**.

Einleitung.

Als Baeyer die Untersuchung der Hydroterephtalsäuren beinahe beendet und die Ansicht gewonnen hatte, daß alle ungesättigten Glieder dieser Gruppe nur doppelte Bindungen enthalten, welche den in den ungesättigten aliphatischen Säuren vorkommenden entsprechen, kam er auf den Gedanken, die Richtigkeit dieser Theorie durch die vergleichende Untersuchung einer möglichst ähnlich konstituierten aliphatischen Säure

mit offener Kette zu prüfen; er wählte zu diesem Zwecke die Dichlormuconsäure. Schon die ersten Resultate dieser Arbeit, mit deren Ausführung er Herrn Hans Rupe beauftragt hatte, führten zu so entscheidenden Ergebnissen, daß er imstande war, in der zweiten Abhandlung über die Konstitution des Benzols [1]) die vollständige Übereinstimmung im Verhalten dieser beiden Körpergruppen nachzuweisen, und nur die Annahme machen mußte, daß die Gegenwart der Halogenatome in der Dichlormuconsäure keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausübt. Durch die weitere Fortsetzung dieser Arbeit ist infolge der Auffindung der damals noch unbekannten chlorfreien eigentlichen Muconsäure diese Lücke in der Beweisführung nun auch ausgefüllt und damit der von Baeyer aufgestellte Satz:

„Die ungesättigten Hydroterephtalsäuren enthalten nur doppelte Bindungen, welche sich ebenso verhalten, wie die der ungesättigten Säuren der aliphatischen Gruppe mit offener Kette“

so streng bewiesen worden, wie es der Natur der Sache nach möglich ist, da eine absolute Übereinstimmung in der Festigkeit der Bindung zwischen zwei gleichen Atomen in verschiedenen Verbindungen oder an verschiedenen Stellen einer Verbindung nach den einfachsten mechanischen Prinzipien nur dann angenommen werden kann, wenn die Resultante der Anziehungskräfte aller Atome des Moleküls in bezug auf den betreffenden Punkt zufälligerweise die gleiche Größe und Richtung erreicht.

Die wichtigsten Ergebnisse.

Die Stellung der Chloratome in der Dichlormuconsäure ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Da dieselbe für den vorliegenden Zweck nicht in Betracht kommt, soll daher die gewöhnlich angenommene Formel



$$COOH—CH{=}CCl—CCl{=}CH—COOH$$

zugrunde gelegt werden.

1. Die Dichlormuconsäure wird von Natriumamalgam bei niedriger Temperatur, sowie von Eisessig und Zinkstaub bei erhöhter Temperatur in die bekannte Hydromuconsäure vom Schmelzpunkt 195° übergeführt. Die letztere ist daher als ursprüngliches Reduktionsprodukt zu betrachten und besitzt nicht, wie man bisher angenommen, die Konstitution einer $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure, da bei ihrer Oxydation mit Permanganat Malonsäure gebildet wird. Die von Baeyer ausgesprochene Vermutung, daß die Paracrylsäure Klimarenkos diese Konstitution besitzen könne, wird dadurch hinfällig.

---

[1]) Lieb. Ann. 251, 262, 266, 268, 278, 281, 287.

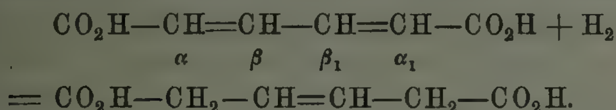
2. Das Bromadditionsprodukt der $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure geht bei der Behandlung mit alkoholischem Kali unter Bromwasserstoffabspaltung in die Säure:



$$CO_2H—CH═CH—CH═CH—CO_2H$$

über, von der die Dichlormuconsäure ein Substitutionsprodukt ist. Es empfiehlt sich daher, diese Säure „Muconsäure" zu nennen und die von Limpricht[1]) als Muconsäure bezeichnete einbasische Säure vorläufig mit dem Namen „Mucolactonsäure" zu belegen.

3. Die Muconsäure wird ebenso wie die Dichlormuconsäure bei der Reduktion zunächst in die $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure verwandelt. Die beiden Chloratome der ersteren haben daher keinen Einfluß auf den Gang der Reduktion, welche in der Weise stattfindet, daß die Wasserstoffatome sich an den beiden α-Kohlenstoffatomen anlagern:



$$\underset{\alpha}{CO_2H—CH}═\underset{\beta}{CH}—\underset{\beta_1}{CH}═\underset{\alpha_1}{CH}—CO_2H + H_2$$
$$= CO_2H—CH_2—CH═CH—CH_2—CO_2H.$$

4. Beim Kochen der $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure mit Natronlauge wird eine neue isomere Säure gebildet, die $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure, welche von Permanganat zu Bernsteinsäure oxydiert wird. Es findet also beim Kochen mit Natronlauge ein Wandern der doppelten Bindung nach dem Carboxyl hin statt.

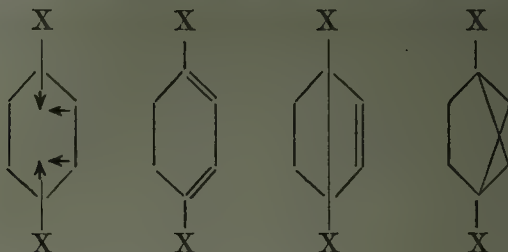
5. Die $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure wird in der Kälte von Natriumamalgam nicht angegriffen, in der Wärme dagegen durch die Wirkung der Natronlauge zunächst in die $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure übergeführt und dann zu Adipinsäure reduziert.

Beziehungen zwischen der Muconsäure und ihren Reduktionsprodukten zu den Hydroterephtalsäuren.

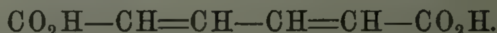
Die spezielle Veranlassung zur Untersuchung der Dichlormuconsäure war die von Baeyer beobachtete merkwürdige Reduktion der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure zu Δ^{2}-Tetrahydrosäure. Die sowohl aus der 1,4-Dibrom- als auch aus der 2,3-Dibromhexahydroterephtalsäure bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entstehende Dihydroterephtalsäure kann zur Hexahydroterephtalsäure nur in der Beziehung stehen, daß die an den vier benachbarten Kohlenstoffatomen 1, 2, 3, 4 befindlichen Wasserstoffatome herausgenommen sind, da bei der Addition von 2 Mol. Bromwasserstoff eine Dibromhexahydrosäure entsteht, welche die beiden Bromatome bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub verliert und dieselben daher in der Orthostellung enthält. Wenn man alle Kombinationen zwischen diesen vier disponiblen Kohlenstoffatomen, welche sich in der üblichen Bezeichnungsweise darstellen lassen, aufsucht, so findet man folgende vier:

---

[1]) Lieb. Ann. **165**, 274.



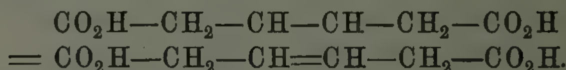
Um nun zu bestimmen, welche von den vier Formeln den Tatsachen am besten entspricht, wurde eine Säure der Fettreihe zur Vergleichung herangezogen, welche die beiden Carboxyle und die vier in Betracht kommenden Kohlenstoffatome in derselben Form enthält, nämlich die Dichlormuconsäure resp. die Muconsäure, welch letztere 4 At. Brom addiert und die man daher nach dem Stande unserer Kenntnisse nicht anders formulieren kann als folgendermaßen:



$$CO_2H—CH{=}CH—CH{=}CH—CO_2H.$$

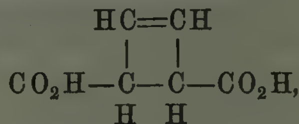
Wollte man dies bezweifeln, so würde natürlich den folgenden Spekulationen der Boden entzogen sein, indessen hat man hierzu doch nur dann das Recht, wenn man eine Vorstellung findet, die den Tatsachen besser entspricht als die gebräuchliche.

Die Reduktion der Muconsäure findet ferner in der Weise statt, daß die beiden Wasserstoffatome an die beiden α-Kohlenstoffatome treten, indem sich zugleich eine neue doppelte Bindung in der Mitte des Moleküls bildet:



$$\begin{array}{l} CO_2H—CH_2—CH—CH—CH_2—CO_2H \\ = CO_2H—CH_2—CH{=}CH—CH_2—CO_2H. \end{array}$$

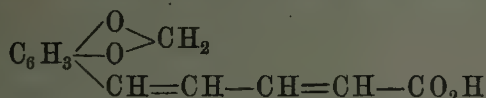
Da nun die Reduktion der in Frage kommenden Dihydroterephtalsäure genau ebenso verläuft und zwar mit derselben Leichtigkeit sowohl bei Anwendung von Natriumamalgam als auch von Eisessig und Zinkstaub, und da ferner die dabei gebildete Tetrahydrosäure nicht weiter reduzierbar ist und beim Kochen mit Natronlauge genau ebenso eine Wanderung der doppelten Bindung erleidet wie die $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure, so kann es als mit Sicherheit bewiesen gelten, daß die betreffende Dihydrosäure ebenso konstituiert ist wie die Muconsäure, woraus folgt, daß ihr die Formel 2 und die Bezeichnung $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure zukommt, sowie ferner, daß die der $\Delta^{\beta\gamma}$ entsprechende Tetrahydrosäure die Δ^2-Säure ist. Wollte man im Gegensatz hierzu der Dihydroterephtalsäure die Formel 3 mit einer Parabindung zuschreiben, so müßte man auch die Muconsäure folgendermaßen formulieren:



$$\begin{array}{c} HC{=}CH \\ |\quad\ \ | \\ CO_2H—\underset{H}{C}—\underset{H}{C}—CO_2H, \end{array}$$

was den Tatsachen widerspricht.

Nach Beendigung dieser Versuche machte uns Professor Fittig darauf aufmerksam, daß schon früher von ihm und seinen Schülern bei der der Muconsäure analog konstituierten Piperinsäure



ein ähnliches Verhalten beobachtet worden sei[1]). Diese Arbeiten, welche zwar nicht bis zur vollständigen Klarstellung geführt, aber doch ein mit unseren Beobachtungen übereinstimmendes Verhalten der Hydropiperinsäuren höchst wahrscheinlich gemacht haben, hätte Baeyer natürlich in der zweiten Abhandlung zitiert, wenn sie ihm gegenwärtig gewesen wären. Dies Versehen soll hier wieder gut gemacht werden, wobei indessen bemerkt werden muß, daß die Untersuchung der Reduktionsprodukte der Muconsäure trotz der Arbeiten von Fittig doch hätte ausgeführt werden müssen, da es zur Ermittelung der Konstitution der Dihydroterephtalsäure nötig war, eine Säure aus der Fettreihe zur Vergleichung zu wählen, welche ihr möglichst ähnlich konstituiert ist, was man von der einbasischen, halb aromatischen Piperinsäure doch nicht sagen kann.

Experimenteller Teil.

Dichlormuconsäure.

Das Ausgangsmaterial zu der vorliegenden Arbeit bildete die Dichlormuconsäure. Dieselbe wurde zuerst von Bode[2]) dargestellt und beschrieben; er erhielt sie beim Behandeln von Schleimsäure mit Phosphorpentachlorid. Er gibt an, die Ausbeute betrage 35 Proz. der angewandten Schleimsäure, Limpricht aber, welcher die Dichlormuconsäure später bei Gelegenheit seiner Arbeit: „Untersuchungen über die Schleimsäure und Pyroschleimsäure“ [3]) nach Bodes Angaben darstellte, fand, daß die Ausbeute höchstens 25 Proz. betrage. C. S. Bell und de la Motte[4]) zeigten, daß man die Dichlormuconsäure durch Behandeln von Zuckersäure mit Fünffachchlorphosphor erhalten kann. Weitere Mitteilungen über diese Säure finden sich noch bei Wichelhaus[5]) und Ador[6]); bestimmte Angaben über die Konstitution derselben sind aber noch nicht gemacht worden.

Die Dichlormuconsäure wurde von mir genau nach der Vorschrift von Bode dargestellt; was die Ausbeute betrifft, so muß ich die Angaben von Limpricht vollkommen bestätigen, man erhält im besten Falle 25 Proz. von der angewandten Schleimsäure, es entspricht dies auch 25 Proz. der theoretischen Ausbeute.

---

[1]) Lieb. Ann. 216, 171; 227, 31. Ber. 20, 414. — [2]) Lieb. Ann. 132, 95. — [3]) Lieb. Ann. 165, 253. — [4]) Ber. 12, 1272, 1571. — [5]) Lieb. Ann. 135, 248. — [6]) Ber. 4, 672; Zeitschr. f. Ch. 1871, 605.

Zur weiteren Verarbeitung wurde die Dichlormuconsäure anfänglich stets in ihren Methyläther verwandelt, im weiteren Verlaufe der Arbeit wurde dies jedoch meistens unterlassen.

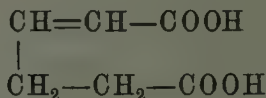
Methyläther der Dichlormuconsäure.

Zur Gewinnung des bis jetzt noch nicht beschriebenen Methyläthers wurde die fein gepulverte Dichlormuconsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in einem Rundkolben auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war, dann wurde zu dem durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser gut gekühlten Chlorid die nötige Menge Methylalkohol in kleinen Portionen hinzugegossen. Der Äther scheidet sich bald als dicke, gelbe, kristallinische Masse ab. Nach Zusatz von Wasser wurde derselbe nach einigem Stehen abgesogen und aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisiert; beim Erkalten scheidet er sich in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen ab vom Schmelzpunkt 156°. Er ist leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Eisessig.

Hydromuconsäure.

Bode[1]) erhielt die Hydromuconsäure bei der Reduktion der Dichlormuconsäure mit Natriumamalgam; er nannte sie aber „Muconsäure“. Limpricht[2]), der sie später auf gleiche Weise darstellte, gab ihr dann den richtigen Namen: Hydromuconsäure.

Noch später erhielt sie von Baeyer[3]) durch Behandeln von Diacetylendicarbonsäure mit Natriumamalgam in der Kälte; er nahm an, daß sie die Konstitution



besitze, daß sie also die doppelte Bindung in der $\alpha\beta$-Stellung habe. Dieser Schluß war aber unrichtig, wie weiter unten gezeigt werden soll. (Vgl. auch die Einleitung.)

$\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure.

Labile Form der Hydromuconsäure.

Reduktion der Dichlormuconsäure mit Natriumamalgam. — Vorteilhaft und bequem stellt man die Hydromuconsäure aus der Dichlormuconsäure dar durch Reduktion mittelst Natriumamalgam.

Wendet man, wie dies zuerst geschah, den Dichlormuconsäuremethyläther an, so verseift man denselben am besten auf folgende Weise: 5 g des Äthers werden in einem kleinen Rundkolben mit einem Gemisch von 10 g Natronlauge und 30 g Wasser übergossen und unter

---

[1]) Lieb. Ann. 132, 98. — [2]) Lieb. Ann. 165, 262. — [3]) Ber. 18, 680.

häufigem Umschütteln durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Dann wird alles in eine Pulverflasche von ungefähr 100 g Inhalt gefüllt, indem man soviel Wasser dazu gibt, bis das Gewicht der Flüssigkeit 60 g beträgt.

Im Verlaufe der Arbeit wurde dann aber direkt die reine, umkristallisierte Dichlormuconsäure benutzt, indem je 5 g durch Erwärmen mit einer Mischung von 12 g Natronlauge und 50 g Wasser zur Lösung gebracht wurden. Gewöhnlich kamen 10 g Säure auf einmal zur Verwendung.

Die Pulverflaschen werden in Eiswasser gestellt, um während der Reduktion einer Erwärmung, durch welche eine Umlagerung in die isomere $\Delta^{\alpha\beta}$-Säure stattfinden könnte, vorzubeugen; das Natriumamalgam wird in Portionen von 20 g zugegeben. Schüttelt man nun fortwährend um, so ist die Reduktion nach 2 bis $2^1/_2$ Stunden und nach Verbrauch von 60 bis 80 g Natriumamalgam (von 4 Proz.) beendet, was man daran erkennt, daß eine herausgenommene Probe, in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert, eine chlorfreie Säure liefert. (Der ätherische Rückstand muß mit Kalk geglüht werden, das Chlor ist in der Dichlormuconsäure so fest gebunden, daß es durch bloßes Kochen mit Wasser oder Salpetersäure und Silbernitrat nicht herausgenommen wird.)

Das immerhin lästige und zeitraubende Schütteln ist jedoch nicht notwendig; man läßt die Flaschen ruhig in Eiswasser stehen und gibt nach und nach das Amalgam zu, nach 4 bis 5 Stunden und nach Verbrauch von 120 bis 140 g Amalgam ist dann die Dichlormuconsäure reduziert. Die Reaktion geht anfangs ziemlich langsam vor sich, allmählich aber verschwindet das Amalgam sehr rasch, zuletzt verlangsamt sich die Reaktion bedeutend. Man gießt darauf vom Quecksilber ab, neutralisiert annähernd mit verdünnter Schwefelsäure, wobei man zur Vermeidung von Erwärmung Eisstücke in die Flüssigkeit wirft, und filtriert. Das Filtrat wird genau neutralisiert und, bis sich eben eine Kristallhaut bildet, eingedampft. Man läßt erkalten, filtriert vom gebildeten Glaubersalz ab und fällt die Hydromuconsäure durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure. Sie scheidet sich sogleich in reichlicher Menge in kleinen, weißen Nadeln ab. Man läßt 12 Stunden stehen, saugt mit der Pumpe ab, wäscht mit wenig Wasser und kristallisiert aus heißem Wasser um. Man erhält sie dann in zollangen, weißen, an beiden Enden zugespitzten Prismen. — Wird der in der Mutterlauge verbliebene Rest ausgeäthert, so ist die Ausbeute quantitativ.

Einige Salze der Hydromuconsäure sind schon von Bode und Limpricht beschrieben worden, erwähnt sei nur, daß die Salze mit Calcium, Baryum und Strontium in heißem Wasser schwerer löslich sind als in kaltem.

Kocht man die Säure mit Natronlauge, so geht sie in die isomere $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure über.

Um die Löslichkeit der Säure in Wasser kennen zu lernen, wurden 0,5 g davon in einem verkorkten Kölbchen mit 60 ccm Wasser 5 Tage lang hingestellt unter häufigem Umschütteln. Dann wurde vom Ungelösten abfiltriert und im Filtrat die Menge der gelösten Säure durch Titration ermittelt. 1 Tl. Säure löst sich in 170 Tln. Wasser von 15⁰.

Reduktion der Dichlormuconsäure mit Zinkstaub und Eisessig[1]). — Der oben beschriebene Methyläther der Dichlormuconsäure wird in einem Rundkolben mit wenig Eisessig übergossen und mit einer kleinen Menge Zinkstaub versetzt. Sobald der Kolben umgeschüttelt wird, tritt die Reaktion ein, sie gibt sich durch Aufschäumen und ziemlich starke Erwärmung kund. (Gibt man auf einmal viel Zinkstaub hinzu, so kann die Reaktion so heftig vor sich gehen, daß alles aus dem Kolben herausgeschleudert wird.) Man schüttelt so lange, bis der Kolben sich abzukühlen beginnt, dann wird unter beständigem Umschütteln eine neue Portion Zinkstaub hinzugefügt, und dies wird so lange wiederholt, bis bei erneuertem Zusatz von Zinkstaub keine Erwärmung mehr wahrzunehmen ist. Man digeriert noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, bringt dann den Kolbeninhalt in ein Becherglas, verdünnt mit ziemlich viel Wasser und filtriert vom Zinkstaub ab. Die klare Lösung wird nun mit einer gesättigten Sodalösung versetzt, bis ein eben bleibender Niederschlag von Zinkcarbonat entsteht, sodann schüttelt man mit Äther aus. Beim Abdestillieren desselben hinterbleibt ein gelbes, ziemlich leichtflüssiges Öl, der Methyläther der $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure. Er wird bis zur völligen Lösung mit kalter, verdünnter Natronlauge (1 : 4) geschüttelt; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich sogleich ein reichlicher, aus kleinen weißen Nadeln bestehender Niederschlag ab; er wird nach kurzem Stehen mit der Pumpe abgesogen und mit wenig Wasser gewaschen. Die Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 195⁰, d. h., diese Säure war identisch mit der aus der Dichlormuconsäure mittelst Natriumamalgam erhaltenen Hydromuconsäure.

0,1529 g Substanz gaben 0,2793 CO_2 und 0,0795 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_8O_4$	Gefunden
C	50,00	49,88
H	5,55	5,76

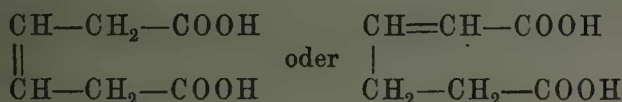
Der oben erwähnte Hydromuconsäuremethyläther stellt ein schwach gelb gefärbtes Öl vor, das in einer Kältemischung in langen, weißen Nadeln kristallisiert; der Zimmertemperatur ausgesetzt, schmelzen die Kristalle jedoch sofort.

Oxydation der $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure.

Um über die Vorgänge bei der Reduktion der Dichlormuconsäure und die Konstitution der Hydromuconsäure ins klare zu kommen, wurde

[1]) Auch durch Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub wird die Dichlormuconsäure reduziert, diese Reaktion wurde indessen nicht näher studiert.

versucht, dieselbe mit Permanganat zu oxydieren. Besitzt die Hydromuconsäure die doppelte Bindung in der $\beta\gamma$-Stellung, so mußten unter Sprengung derselben 2 Mol. Malonsäure entstehen, war dagegen die doppelte Bindung in der $\alpha\beta$-Stellung, so mußte man so 1 Mol. Bernsteinsäure erhalten. Es handelte sich also darum, welche von den beiden Formeln:



der oben besprochenen Säure zukommt.

3 g Hydromuconsäure wurden in 300 g Wasser unter Zusatz der berechneten Menge Natriumcarbonat gelöst und unter Vermeidung von Erwärmung (das Gefäß stand in Eiswasser) mit einer dreiprozentigen Lösung von Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Es wurden 639 ccm gebraucht. Nachdem mit einigen Tropfen Alkohol entfärbt und vom Manganhyperoxyd abfiltriert worden war, wurde bis zur Abscheidung eines reichlichen Niederschlages auf dem Wasserbade eingedampft und nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Masse wurde in Wasser aufgenommen, mit Ammoniak neutralisiert und zur Abscheidung der Oxalsäure mit kohlensaurem Kalk versetzt. Es wurde vom oxalsauren Kalk abfiltriert, der überschüssige Kalk mit Ammoniumcarbonat entfernt und das Filtrat nach dem Einengen auf dem Wasserbade mit Ammoniak neutralisiert. Die so erhaltene Lösung wurde mit wenig Chlorbaryumlösung versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert; bei einer gewissen Konzentration schieden sich die charakteristischen, weißen, seideglänzenden, federförmig gruppierten Nadeln des malonsauren Baryums ab. Das Baryumsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, das Filtrat vom Baryumsulfat eingeengt; beim Erkalten schieden sich feine, weiße Blättchen aus vom Schmelzpunkt 132° der Malonsäure.

Durch diesen Versuch ist also eindeutig bewiesen, daß die doppelte Bindung in der $\beta\gamma$-Stellung steht. Auf die Konstitution der Dichlormuconsäure läßt jedoch die Kenntnis der Konstitution der Hydromuconsäure keine bestimmten Schlüsse ziehen, letztere würde ebensogut erhalten werden, wenn die Chloratome in der $\alpha\alpha$-Stellung, als wenn sie in der $\beta\beta$-Stellung stehen.

$\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure.

Stabile Form der Hydromuconsäure.

Als eine Probe der Hydromuconsäure mit einem Überschuß von Natronlauge bis zur Abscheidung eines kristallinischen Niederschlages gekocht wurde, so fiel nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern

mit verdünnter Schwefelsäure anfangs gar nichts aus, erst nach längerem Stehen schieden sich kleine, weiße Kristalle ab, die sich auf den ersten Blick als von der oben beschriebenen Hydromuconsäure ganz verschieden kennzeichneten. Es waren nicht die langen zugespitzten Nadeln der letzteren, sondern kleine, warzige Aggregate. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 168 bis 169⁰.

0,1118 g der exsiccatortrockenen Säure gaben 0,2053 CO_2 und 0,0581 H_2O.

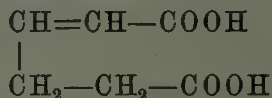
	Berechnet für $C_6H_8O_4$	Gefunden
C	50,00	50,07
H	5,55	5,77

Um die Konstitution dieser Verbindung aufzuklären, wurde dieselbe der gleichen Oxydation unterworfen, wie die Hydromuconsäure. Unter genau gleichen Bedingungen brauchten 3 g Säure 375 ccm Permanganatlösung. Das nach dem Entfernen der Oxalsäure gewonnene Baryumsalz wurde, wie oben, mit Schwefelsäure zersetzt, beim Einengen des Filtrates vom Baryumsulfat schieden sich schon sehr bald weiße Nadeln ab; sie zeigten den Schmelzpunkt der Bernsteinsäure: 181⁰. Zur genaueren Kontrolle wurden die abfiltrierten Kristalle in wässeriger Lösung mit Ammoniak neutralisiert und zu einer Lösung von der berechneten Menge Silbernitrat gegossen. Sofort schied sich das Silbersalz der Bernsteinsäure in feinen Nadeln ab. Es konnte eine Silberbestimmung davon gemacht werden.

0,1525 g Silbersalz gaben 0,0981 Silber.

	Berechnet für $C_4H_4O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	65,05	64,78

Da also Bernsteinsäure das Produkt der Oxydation ist, so muß diese isomere Säure die Konstitution



$$\begin{array}{l} CH{=}CH{-}COOH \\ | \\ CH_2{-}CH_2{-}COOH \end{array}$$

haben, es ist dies also die $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure. Die doppelte Bindung ist beim Kochen der $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure mit Natronlauge in die $\alpha\beta$-Stellung gewandert. Die gewöhnliche oder $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure ist also die labile, die $\Delta^{\alpha\beta}$-Säure die stabile Form der Hydromuconsäure. Zur Darstellung der stabilen Säure empfiehlt sich folgendes Verfahren:

Die trockene $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure wird mit der zehnfachen Gewichtsmenge 20 proz. Natronlauge in einem Rundkolben auf dem Sandbade in langsamem Kochen erhalten. Wenn sich bei einer gewissen Konzentration der Flüssigkeit ein dicker, weißer Niederschlag auszuscheiden beginnt, hört man mit dem Kochen auf, fügt nach dem Erkalten die nötige Menge Wasser zur Auflösung hinzu und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Nach 24 Stunden Stehen wird abfiltriert.

Aus der Mutterlauge kann durch Ausäthern noch mehr Säure gewonnen werden.

Die $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure scheidet sich aus heißem Wasser in Kristallaggregaten aus, die aus rosettenförmig aneinander gelagerten Blättchen bestehen. Leicht in heißem, ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich, ist sie in Äther äußerst schwer löslich. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab, daß 1 Tl. Säure zu seiner Lösung 111 Tle. kalten Wassers bedarf. — Ihre Salze unterscheiden sich von denjenigen der labilen Säure nicht wesentlich.

Es mag hier am Platze sein, zu erwähnen, daß sowohl die Muconsäure als auch die Hydromuconsäuren in geometrisch isomeren Formen auftreten könnten, es ist indessen im Gange dieser Arbeit noch keine solche beobachtet worden. Diesem Umstande ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, daß Professor Ostwald bei der elektrolytischen Messung der Affinitätsgröße dieser Säuren, welche er die Güte hatte uns mitzuteilen, in bezug auf die stabile Säure Zahlen fand, die auf ein Gemenge deuten. Es sollen hier die von Professor Ostwald gefundenen Zahlen angeführt werden.

$\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure.

v	μ	100 m	100 k	
67	27,7	7,80	0,0099	
134	38,5	10,87	0,0099	
268	53,2	15,00	0,0099	k 0,0100
536	73,4	20,70	0,0101	
1072	99,7	28,10	0,0102	

$\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure.

v	μ	100 m	100 k
42,7	37,25	10,50	0,0288
85,4	46,40	13,07	0,0230
170,8	56,7	16,00	0,0128
341,6	71,4	20,23	0,0150
683	90,8	25,60	0,0129
1366	117,0	33,00	0,0119

Die labile Säure ist schwächer als die stabile; die Konstante der ersteren ist dreimal größer als die der Adipinsäure, was den Voraussetzungen gut entspricht. Bei der stabilen Form muß aus einer starken Abnahme der Konstante auf ein Gemenge geschlossen werden[1]), vielleicht von geometrisch Isomeren.

Reduktion der Dichlormuconsäure durch Kochen mit Natriumamalgam: Adipinsäure.

Bode[2]) versuchte, die Adipinsäure durch Behandeln der Hydromuconsäure mit Natriumamalgam zu erhalten, es gelang ihm jedoch

[1]) Vgl. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [2] 31, 460. — [2]) a. a. O., S. 102.

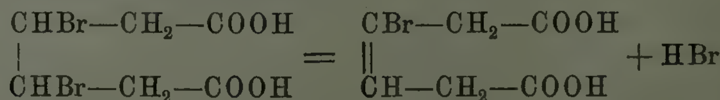
nicht, während Limpricht und Marquardt[1]) zeigten, daß man die Adipinsäure durch Einwirkung großer Mengen von Natriumamalgam auf Hydromuconsäure gewinnen kann. Es wurde nun versucht, den Umweg über die letztere zu vermeiden und direkt von der Dichlormuconsäure ausgehend, die Adipinsäure darzustellen, um so vielleicht eine etwas praktischere Methode, als die bisher bekannten, zur Gewinnung derselben aufzufinden.

2 g Dichlormuconsäure, in verdünnter Natronlauge gelöst, wurden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Kühler auf dem Sandbade zum Kochen erhitzt; Natriumamalgam wurde in Portionen von 40 g hinzugefügt. Nach $1^1/_2$ Tagen und nach Verbrauch von 200 g Amalgam entfärbte eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Äther extrahiert, Permanganat in Sodalösung nicht mehr. Der Kolbeninhalt wurde dann in eine Schale entleert, annähernd mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und zur Trockene eingedampft. Nach dem Ansäuern wurde die ganze Masse mit Äther erschöpft. Beim langsamen Verdunsten des Äthers blieben die charakteristischen, federförmig gruppierten weißen Nadeln der Adipinsäure zurück, nach dem Umkristallisieren schmolzen dieselben gegen 148°. Durch Eindampfen mit Ammoniak, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Versetzen mit einer Kupferacetatlösung wurde das grüne Kupfersalz gefällt; nach längerem Stehen zeigten sich darin die bekannten himmelblauen Kristalle eingelagert.

Intermediär wird bei diesem Verfahren zuerst die $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure gebildet; dieselbe wird augenscheinlich schwer reduziert, da das zweite Carboxyl durch eine positive Gruppe $—CH_2—CH_2$ von der doppelten Bindung getrennt ist[2]). Es bleibt somit auch zweifelhaft, ob diese Darstellungsweise der Adipinsäure wegen des langen Kochens und des großen Verbrauches von Natriumamalgam, dann auch wegen des lästigen Ausätherns wirklich praktisch und empfehlenswert ist.

Bromsubstitutionsprodukt der $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure.

Marquardt[3]) erhielt beim Versetzen einer heißen wässerigen Hydromuconsäurelösung mit Brom eine bei 183° schmelzende Bromhydromuconsäure. Ich kann seine Beobachtung vollkommen bestätigen. Man wird wohl annehmen müssen, daß hier zuerst eine Addition des Broms stattfindet, daß aber sogleich 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten wird. Es ist klar, daß es vollkommen gleichgültig sein kann, wie diese Abspaltung hier vor sich geht, es wird in jedem Fall dieselbe β-Brom-$\Delta^{\beta\gamma}$-hydromuconsäure resultieren:



$$\begin{matrix} CHBr—CH_2—COOH \\ | \\ CHBr—CH_2—COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CBr—CH_2—COOH \\ \| \\ CH—CH_2—COOH \end{matrix} + HBr$$

[1]) a. a. O., S. 263. — [2]) Vgl. Lieb. Ann. 251, 266. — [3]) Lieb. Ann. 165, 265.

Methyläther der β-Bromhydromuconsäure.

β-Bromhydromuconsäure wurde mit der nötigen Menge Fünffachchlorphosphor bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt; zu der Lösung des Chlorides wurde unter guter Kühlung Methylalkohol in kleinen Portionen zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde in Wasser gegossen, es schied sich ein Öl ab, das aber sogleich zu weißen Krusten erstarrte. Aus heißem Alkohol kristallisiert der Äther in schönen, langen, wasserklaren Nadeln vom Schmelzpunkt 80°.

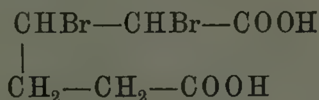
Bromsubstitutionsprodukt der $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure.

Vermischt man eine heiße konzentrierte Lösung der $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure unter gutem Umschütteln mit Brom bis zum Stehenbleiben der gelben Farbe, so fällt aus der mit Schwefligsäurelösung entfärbten Flüssigkeit beim Erkalten, im Gegensatz zu der vorher erwähnten Verbindung, nichts aus. Versucht man, unter dem Exsiccator das Wasser zu verdunsten, so scheiden sich wohl einzelne, wenige Kristalle ab, bald aber tritt allgemeine Zersetzung ein. Es wurde deshalb mit Äther extrahiert und derselbe der freiwilligen Verdunstung überlassen; es blieb so ein klares, zähflüssiges Öl zurück. Dasselbe verwandelt sich jedoch bald in sehr feine, weiße, federförmig oder baumartig verzweigte Nadeln vom Schmelzpunkt 158 bis 160°.

0,1824 g mit Kalk verbrannt, erforderten 8,17 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

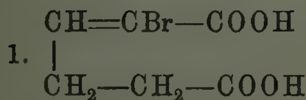
	Berechnet für $C_6H_7BrO_4$	Gefunden
Br	35,8	35,8

Nehmen wir hier wiederum zuerst eine Addition von Brom mit nachfolgender Bromwasserstoffabspaltung an, so können hier zwei Substitutionsprodukte entstehen:

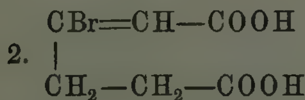


gibt

entweder

1. 

oder

2. 

Es ist nicht möglich, bestimmt anzugeben, welches der beiden Derivate hier vorliegt, doch kann man vielleicht annehmen, daß die der Formel 1 entsprechende Säure, die α-Brom-$\Delta^{\alpha\beta}$-hydromuconsäure, gebildet wird.

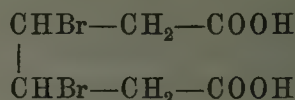
Bromadditionsprodukte.

Die Bromadditionsprodukte der Säuren der Muconsäurereihe enthalten, was aus verschiedenen Reaktionen hervorgeht, das Brom nur

sehr lose gebunden. — Die $\beta\gamma$-Dibromadipinsäure und die Tetrabromadipinsäure entfärben in Sodalösung den ersten Tropfen Permanganat schon nach einer halben Minute.

Bromadditionsprodukt der $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure: $\beta\gamma$-Dibromadipinsäure.

Limpricht erhielt durch Bromieren von $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure in heißer, essigsaurer Lösung eine Dibromadipinsäure; der Natur der Sache nach muß dieselbe die beiden Bromatome in der $\beta\gamma$-Stellung besitzen:



Es gelang auch, diese Verbindung durch direktes Übergießen von Hydromuconsäure mit Brom darzustellen. Man übergießt eine kleine Menge der letzteren mit Brom, läßt dasselbe nach längerem Stehen verdunsten, nimmt das Produkt in Äther auf und entfärbt mit schwefliger Säure. Beim Verdunsten des Äthers scheiden sich weiße Nadeln ab, welche nach dem Schmelzpunkt und nach ihrem ganzen Verhalten sich als die $\beta\gamma$-Dibromadipinsäure zu erkennen geben.

Auffallenderweise jedoch war es nicht möglich, größere Mengen Hydromuconsäure auf solche Weise zu bromieren, die Ausbeute war in dem Falle stets schlecht, indem ein Teil verschmierte; erst das Verhalten der Isohydromuconsäure gegen Brom klärte diese Sache auf. Das Brom wirkt, in größerer Menge angewandt — vermutlich wegen der bei der Reaktion entwickelten Wärme —, auch substituierend auf die Hydromuconsäure ein, auch Laktonbildung ist nicht ausgeschlossen.

Methyläther der $\beta\gamma$-Dibromadipinsäure.

Hydromuconsäuremethyläther (dargestellt durch Reduktion von Dichlormuconsäureäther vermittelst Zinkstaub und Eisessig) wird, in Chloroform gelöst, in einem Kölbchen unter Umschütteln mit Brom versetzt. Wenn die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, läßt man das gut verstopfte Kölbchen 12 Stunden stehen. Beim freiwilligen Verdunsten des Chloroforms bleibt ein Öl zurück, aber schon nach wenigen Minuten erstarrt dasselbe zu schönen, durchsichtigen, farrenkrautartig verzweigten langen Nadeln. Man befreit sie durch Abpressen zwischen Fließpapier vom anhängenden Öl und trocknet sie im Vakuum über Schwefelsäure. Schmelzpunkt 78°.

0,1860 g gaben bei der Analyse 0,2122 AgBr.

	Berechnet für $C_8H_{12}Br_2O_4$	Gefunden
Br	48,22	48,54

Es muß an dieser Stelle auch eine ältere Angabe über eine Dibromadipinsäure berichtigt werden.

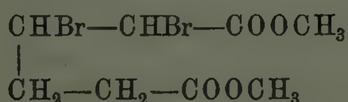
Ador[1]) will durch Behandeln von Hydromuconsäure mit wässerigem Brom eine Dibromadipinsäure erhalten haben, aus „opaken Kristallen" bestehend, vom Schmelzpunkt 205°. Ich wiederholte den Versuch Adors und fand, daß das auf diesem Wege erhaltene bromhaltige Derivat stets den Schmelzpunkt 190° zeigt, d. h., daß es mit der $\beta\gamma$-Dibromadipinsäure von Limpricht identisch ist.

Bromadditionsprodukt des $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäuremethyläthers: $\alpha\beta$-Dibromadipinsäureäther.

Wurde die $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure mit Brom übergossen, so gelang es nie, auch bei Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln, ein einheitliches Produkt zu erhalten. Extrahierte man nach der Einwirkung des Broms mit Äther, so erhielt man einen schmierigen, unreinen Körper von undefinierbarem Schmelzpunkt. Beim Umkristallisieren aus verdünntem heißem Alkohol, bei dem Versuch, ihn durch Überführen in ein Salz und Wiederausfällen mit verdünnten Mineralsäuren zu reinigen, fiel er stets als Öl aus, welches nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Schließlich wurde er so wie er war analysiert; zwei Brombestimmungen gaben im Mittel 33 Proz. Brom; ein Bromadditionsprodukt verlangt 52 Proz., ein Substitutionsprodukt 35 Proz. Es war also lediglich Substitution vor sich gegangen.

Ähnliche Erfahrungen machte Buri[2]) mit den Hydropiperinsäuren. Die α-Säure gibt mit Brom ein Additionsprodukt, die Dibrompiperhydronsäure, $C_{12}H_{12}Br_2O_4$, während die β-Säure das Substitutionsprodukt $C_{12}H_{11}BrO_4$, die Monobrom-β-hydropiperinsäure, liefert.

Aus diesen Versuchen scheint der Schluß gezogen werden zu können, daß die $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure selbst kein Bromadditionsprodukt bildet. Wohl aber gelingt es, den Äther derselben zu bromieren. Wird der durch Erwärmen von $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure mit Phosphorpentachlorid und Einwirkung von Holzgeist dargestellte Methyläther (ein gelbes Öl, welches nach längerem Stehen in einer Kältemischung in Nadeln kristallisiert zu erhalten ist) in Chloroform gelöst, mit Brom versetzt, so erhält man schließlich ein dickes, gelbes Öl, das erst nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure Kristalle — kleine Nadeln — abscheidet. Mit Fließpapier abgepreßt und auf einem Tonscherben getrocknet, schmelzen sie bei 84 bis 85°. Die Brombestimmung zeigte, daß dieser Körper ein Bromadditionsprodukt ist, der $\alpha\beta$-Dibromadipinsäuremethyläther:



[1]) Ber. **4**, 627; Zeitschr. f. Chem. **1871**, 605; Bulletin de la soc. chim. de Paris **16**, 305. — [2]) Lieb. Ann. **216**, 176 und 177.

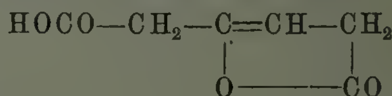
0,1480 g gaben 0,1682 AgBr.

	Berechnet für $C_8H_{12}Br_2O_4$	Gefunden
Br	48,22	48,37

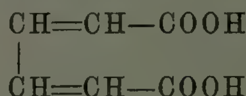
Versuche, diesen Äther zu verseifen, führten zu keinem Ziel.

Muconsäure.

Limpricht[1]) gab einer Säure, die er aus der $\beta\gamma$-Dibromadipinsäure durch Behandeln mit Silberoxyd erhalten hatte, den Namen „Muconsäure", „um an die von Kekulé entdeckte Aconsäure, $C_5H_4O_4$, zu erinnern, mit welcher sie wahrscheinlich homolog sei". Diese Säure $C_6H_6O_4$ ist aber nach seiner Beschreibung einbasisch, und es ist sehr wahrscheinlich, daß sie ein laktonartiges Anhydrid einer Oxyhydromuconsäure ist und ihr die Konstitutionsformel:



zukommt (aber nicht die Formel, die sich in Beilsteins Handbuch[2]) findet). Nennt man jedoch die aus Schleimsäure und Phosphorchlorid erhaltene chlorhaltige Säure $C_6Cl_2H_4O_4$ „Dichlormuconsäure", so muß der Name „Muconsäure" einer Säure



beigelegt werden.

Limpricht und Marquardt[3]) versuchten ferner zu der Säure $C_6H_6O_4$ zu gelangen, indem sie Dichlormuconsäure im zugeschmolzenen Rohr mit alkoholischem Kali erhitzten. Es trat jedoch vollständige Zersetzung ein und sie erhielten nur Oxalsäure und Essigsäure.

Es gelingt jedoch, diese Säure darzustellen durch Behandeln von $\beta\gamma$-Dibromadipinsäure mit alkoholischem Kali. $\beta\gamma$-Dibromadipinsäure nach Limprichts Vorschrift gewonnen, wird in der gerade genügenden Menge heißen, absoluten Alkohols gelöst, und die wieder erkaltete Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge einer alkoholischen Kalilauge von 22 Proz. versetzt. Man kocht nun in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben auf dem Wasserbade etwa fünf bis sieben Minuten lang; das Brom wird leicht herausgenommen, und nach dieser Zeit muß eine aus dem dicken, weißen Niederschlag im Kolben herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Äther extrahiert, eine bromfreie Säure geben. Anfangs wurde nun so weiter gearbeitet, daß der Kolbeninhalt, in Wasser gelöst, in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt wurde, unter Erneuerung des verdampften Wassers, bis kein Geruch nach Methylalkohol mehr wahrgenommen

[1]) a. a. O., S. 274. — [2]) II. Aufl., 1886. — [3]) a. a. O., S. 261.

werden konnte. Darauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; es fiel die Muconsäure sogleich als weißes, äußerst feinkristallinisches Pulver aus. Dieses Verfahren gab aber äußerst schlechte Ausbeute, circa 25 Proz. der Theorie. Es muß wohl angenommen werden, daß bei der längeren Einwirkung des wässerigen Kalis eine flüchtige Säure entsteht.

Bessere Ausbeute gibt folgende Methode:

Ist die Säure durch das Kochen mit alkoholischem Kali bromfrei geworden, so läßt man erkalten und wäscht den aus muconsaurem Kalium und Bromkalium bestehenden, dicken, weißen Niederschlag mehrere Male mit absolutem Alkohol aus, saugt dann mit der Pumpe gut ab und läßt die Masse, auf einen Tonteller gestrichen, an der Luft trocknen. Man nimmt sodann in Wasser auf und fällt die Muconsäure durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure. Nach zwölfstündigem Stehen wird abfiltriert und aus heißem, wenig verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt so gegen 85 Proz. der Theorie.

Die Muconsäure kristallisiert in sehr kleinen, moosartig verzweigten, weißen Nadeln; im Kapillarröhrchen erhitzt, bräunen sie sich gegen 250^0, sind aber bei 260^0 noch nicht geschmolzen. Sie ist die am schwersten lösliche Säure dieser Reihe von Verbindungen, 1 Tl. braucht zur Lösung 5000 Tle. kalten Wassers. In heißem Wasser ist sie nur wenig löslicher, ziemlich leicht löst sie sich jedoch in heißem Alkohol und heißem Eisessig.

0,1176 g gaben 0,2188 CO_2 und 0,0451 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_6O_4$	Gefunden
C	50,70	50,74
H	4,22	4,26

In Sodalösung entfärbt die Muconsäure Permanganatlösung augenblicklich; sie wird dadurch vollständig zerstört, denn, wird nach dem Stehenbleiben der roten Farbe mit Bisulfitlösung und Schwefelsäure versetzt, so extrahiert Äther nichts mehr.

Silbersalz der Muconsäure. — Dampft man eine ammoniakalische Muconsäurelösung auf dem Wasserbade ein und versetzt das in Wasser aufgenommene Ammoniumsalz mit der berechneten Menge Silbernitrat (in Wasser gelöst), so fällt sogleich das muconsaure Silber als ziemlich lichtbeständiger, weißer, käsiger Niederschlag aus.

0,1614 g Silbersalz gaben 0,0652 Ag.

	Berechnet für $C_6H_4O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	60,4	60,2

Das Kupfersalz fällt beim Vermischen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupferacetat als blaugrüner, schwerer, amorpher Niederschlag aus. Das Nickelsalz wird als ein apfelgrüner Niederschlag erhalten. Calcium-, Baryum- und Strontiumsalz zeigen in noch

höherem Maßstabe als die entsprechenden Salze der Hydromuconsäuren die Eigentümlichkeit, in heißem Wasser schwerer löslich zu sein als in kaltem.

Muconsäuredimethyläther.

Der Methyläther wurde auf die gewöhnliche Weise aus Muconsäure und Phosphorchlorid dargestellt. Er fällt beim Übergießen des Chlorides mit Holzgeist sofort aus und wird aus heißem Alkohol umkristallisiert. Er scheidet sich in langen, feinen, fächerförmig verzweigten Nadeln ab vom Schmelzpunkt 154⁰.

0,1118 g gaben 0,2315 CO_2 und 0,0613 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{10}O_4$	Gefunden
C	56,46	56,47
H	5,88	6,09

Reduktion der Muconsäure.

Waren die oben aufgestellten Behauptungen über die Konstitution der Hydromuconsäuren richtig, so mußte die Muconsäure bei gemäßigter Reduktion 2 At. Wasserstoff anlagern unter Bildung der labilen $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure. Dies ist in der Tat der Fall.

1 g Muconsäureäther wurde mit einer Lösung von 4 g Natronlauge in 15 g Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. In eine kleine Pulverflasche gegossen und in Eiswasser gestellt, wurde die so erhaltene Lösung unter gutem Umschütteln mit Natriumamalgam in Portionen von 10 g versetzt. Anfangs ging die Reaktion sehr rasch vor sich, als aber die vierte Portion Amalgam eingetragen war, wurde dieselbe äußerst träge, so daß man (nach zwei Stunden) annehmen konnte, die Reduktion sei beendigt. Es wurde in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zwölfmal mit Äther extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende weiße Rückstand wurde in der eben notwendigen Menge heißen Wassers gelöst, beim Erkalten schieden sich die langen, weißen Prismen der labilen $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure ab, sie schmolzen genau bei 195⁰.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß die Muconsäure beim Kochen mit Natriumamalgam, unter intermediärer Bildung der stabilen $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure, vier Wasserstoffatome anlagern und in die Adipinsäure übergehen würde, doch wurde dieser Versuch nicht ausgeführt.

Tetrabromadipinsäure.

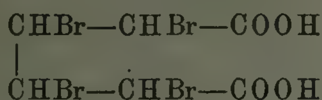
Limpricht[1]) gibt an, er habe durch Erhitzen der Hydromuconsäure im Rohr mit Brom auf 100⁰ eine Tetrabromadipinsäure in geringer Menge erhalten. Es scheint aber, daß er dieselbe nie ganz rein

---

[1]) a. a. O., S. 271.

in Händen hatte, was aus einer sehr unbefriedigend stimmenden Analyse und besonders aus einer Angabe des Schmelzpunktes hervorgeht, die von mir nicht bestätigt werden kann.

Muconsäure addiert direkt 4 At. Brom und bildet damit Tetrabromadipinsäure:



Man übergießt kleine Mengen fein gepulverter Muconsäure mit Brom und läßt sie einen Tag lang unter der Einwirkung desselben. Dann schlämmt man mit Wasser an, entfärbt mit Schwefligsäurelösung und nimmt in Äther auf. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, etwas gelbliche, kristallinische Masse wird in kochendem Wasser suspendiert und dann tropfenweise mit Alkohol bis zur Lösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Tetrabromadipinsäure in kleinen, glänzenden, harten Blättchen ab. Nach Limpricht liegt der Schmelzpunkt der Verbindung bei 210 bis 211°; ich kann jedoch diese Angabe nicht bestätigen, denn bei einer ganzen Reihe von Versuchen, den Schmelzpunkt zu bestimmen, war das Resultat stets das, daß der Körper sich bei 230° zu bräunen anfängt und gegen 250° verkohlt.

0,1084 g, mit Kalk verbrannt, erforderten 9,43 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

	Berechnet für $C_6H_4Br_4O_4$	Gefunden
Br	69,3	69,5

Die Tetrabromadipinsäure ist schwer löslich, sowohl in kaltem wie in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem, verdünntem Alkohol, in Eisessig und Äther.

Methyläther der Tetrabromadipinsäure.

Der Tetrabromadipinsäuremethyläther kann auf die gewöhnliche Weise aus Tetrabromadipinsäure und Phosphorchlorid dargestellt werden. Zuerst erhält man beim Eingießen des Reaktionsproduktes von Holzgeist auf das Säurechlorid in Wasser ein schweres Öl; dasselbe wurde in Äther aufgenommen, es blieb aber nach dem Verdunsten des Äthers wiederum nur ein Öl zurück. Nach wochenlangem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure erstarrte es zu schönen, zu dicken Aggregaten vereinigten, weißen Nadeln. Nach dem Abpressen des noch anhaftenden Öles und dem Trocknen auf porösem Ton im Exsiccator zeigten sie den Schmelzpunkt 74°.

0,1553 g gaben 0,2375 AgBr.

	Berechnet für $C_8H_{10}Br_4O_4$	Gefunden
Br	65,30	65,10

198. Über die Konstitution des Benzols.

(Rede, gehalten bei der Feier zu Ehren August Kekulés, Berlin, 11. März 1890.)

(Ber. 23, 1272.)

Hochgeehrte Festgenossen!

Sie haben soeben aus dem Munde unseres hochverehrten Präsidenten vernommen, welche Schicksale das Benzol gehabt, ehe es in die Hände August Kekulés gelangt ist. Er hat dabei aber verschwiegen, wie groß der Anteil gewesen, den er selbst an der Ausbildung dieses so wichtigen Teiles unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der organischen Chemie genommen. Gern würde ich diese Unterlassung wieder gut machen und Ihnen schildern, welchen Einfluß Hofmanns Arbeiten über das Anilin und die Anilinfarbstoffe auf den ganzen Gang der Entwickelung unserer Disziplin ausgeübt, und wie die Fackel, die er angezündet, uns noch heute auf dem Pfade der Forschung leuchtet, auch würde ich mit Vergnügen der Einladung folgen, welche er an mich gerichtet, Ihnen ein Bild von dem großartigen Impulse zu geben, den die Chemie durch Kekulés theoretische Arbeiten empfangen, doch reicht die mir zugemessene Zeit nicht aus, um über die Grenzen des Themas hinauszugehen, welches uns heute in erster Linie beschäftigen muß.

Feiern wir ja doch heute die 25jährige Wiederkehr der Tage, in denen Kekulé seine Theorien des Benzols ersonnen, und mögen die Folgen dieser Theorie noch so großartige gewesen sein, was wird uns mehr am Herzen liegen als die Frage: ist diese Theorie denn auch richtig gewesen? Hat sie bloß dadurch anregend gewirkt, daß sie den Forschern die Fragestellung erleichtert hat, oder liegt ihr ein dauernder Kern zugrunde, der sie zu einem ähnlichen Range der Gewißheit erhebt, wie ihn die Atomtheorie einnimmt?

Diese Überlegung hat mich bewogen, alle Bedenken beiseite zu setzen, welche mit der Darlegung streng wissenschaftlicher Untersuchungen vor einem nur teilweise aus Fachmännern bestehenden Zuhörerkreis verbunden sind, und ich hoffe dabei auf Ihre Zustimmung rechnen zu können.

Die Schwierigkeit, sich eine Vorstellung von der Natur der zu behandelnden Probleme zu bilden, wird außerdem erheblich durch diese Modelle verringert, die wir ebenfalls Kekulé verdanken.

Über die Bedeutung, die derselbe seinen Modellen beigelegt, scheint mir hier und da Unklarheit zu herrschen, da man häufig der Meinung begegnet, van't Hoff habe das Kohlenstoffatom zuerst mit einem Tetraeder verglichen und dadurch die räumliche Vorstellung möglich gemacht. Dies ist aber nicht der Fall, wie Sie aus folgenden Worten [1])

[1]) Zeitschr. f. Chem., N. F. 3, 218.

Kekulés ersehen werden, mit denen er im Jahre 1867 seine Modelle eingeführt hat:

„Die Unvollkommenheit der älteren Modelle läßt sich vermeiden, wenn man die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs, statt sie in eine Ebene zu legen, in der Richtung hexaedrischer Achsen so von der Atomkugel auslaufen läßt, daß sie in Tetraederebenen endigen."

Kekulé stellte sich daher das Kohlenstoffatom schon damals so vor, wie es van't Hoff sieben Jahre später getan hat. Das, was van't Hoff den Kekuléschen Ideen hinzugefügt hat, war eigentlich etwas, das in den Modellen enthalten ist, und von Kekulé nur gewissermaßen hinausinterpretiert wurde.

Es ist da mit den Kekuléschen Modellen einigermaßen so gegangen, wie es Herz von der elektromagnetischen Lichttheorie Maxwells sagt: „Man kann diese wunderbare Theorie nicht studieren, ohne bisweilen die Empfindung zu haben, als wohne den mathematischen Formeln selbständiges Leben und eigener Verstand inne, als seien dieselben klüger als wir, klüger als ihr Erfinder, als gäben sie uns mehr heraus, als seinerzeit in sie hineingelegt wurde. Es ist dies auch nicht geradezu unmöglich; es kann eintreten, wenn nämlich die Formeln richtig sind, über das Maß dessen hinaus, was der Erfinder sicher wissen konnte. Freilich lassen sich solche umfassende und richtige Formeln nicht finden, ohne daß mit dem schärfsten Blick jede leise Andeutung der Wahrheit aufgefaßt wird, welche die Natur durchscheinen läßt."

Worin waren nun die Kekuléschen Modelle klüger als ihr Erfinder, und was haben sie mehr herausgegeben, als er hineingelegt hat? Die Antwort ist leicht zu geben. Kekulé dachte sich zwar die Anordnung der Atome im Raume in ähnlicher Weise, wie die Modelle es ausdrücken, er nahm aber zugleich an, daß die vier Anziehungspunkte des Kohlenstoffatoms ohne weiteres ihre Plätze zu tauschen vermögen, so daß für jede Verbindung eines Kohlenstoffatoms mit vier verschiedenen Elementen nur eine Gleichgewichtslage existiert. Er machte also die Hypothese, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur eine Beweglichkeit existiert, welche, wie wir jetzt wissen, erst bei höherer Temperatur eintritt. Auch ist es sehr wohl möglich, daß andere vier- oder mehrwertige Elemente diese Eigenschaften des Kohlenstoffs nicht teilen, und daß es z. B. nur eine Verbindung des Siliciumatomes mit vier verschiedenen Elementen gibt, und daß, wie man annimmt — ob mit Recht, mag dahingestellt bleiben — auch nur eine Form des Methyläthylpropylbutylammoniumjodids existiert. Eine Stereochemie des Kohlenstoffs existierte daher wenigstens in den Köpfen mehrerer Chemiker schon damals in derselben Form wie heute, und es ist nur dieser eine Punkt, welchen Kekulé nicht erkannt, und den richtig aufgefaßt und auf das fruchtbarste verwertet zu haben, van't Hoffs unbestrittenes und hohes Verdienst ist.

Eine weitere wichtige Eigenschaft dieser Modelle ist der Winkel, den die Drähte miteinander bilden, wenn man gewisse Kombinationen der Kohlenstoffatome herstellt. Jeder, der mit diesen Modellen gearbeitet hat, wird ohne Zweifel bemerkt haben, daß diese Winkel nahezu oder ganz verschwinden, wenn man 6 oder 5 At. Kohlenstoff zu einem Ring vereinigt. Auch will ich ausdrücklich hervorheben, daß van't Hoff die Bemerkung gemacht hat, daß sechs seiner Tetraeder sich zu einem Ring schließen, wenn man sie in der Richtung der Anziehungen mit einer Ecke zusammenlegt. Aber niemand scheint früher den Versuch gemacht zu haben, die Bedeutung der Winkel zu erklären, welche die Achsen in anderen Formen, z. B. beim Äthylen oder beim Trimethylen, machen. Und doch sind dieselben offenbar für das Verständnis der Konstitution einer Verbindung ebenso wichtig, wie die räumlichen Verhältnisse, wie ich in der sog. „Spannungstheorie" nachzuweisen gesucht habe.

Da die beiden mechanischen Begriffe Spannung und Druck bei den folgenden Auseinandersetzungen eine Hauptrolle spielen, muß ich hier zunächst darlegen, wie dieselben auf chemische Verhältnisse übertragen werden können.

Stellen wir uns das Äthan vor, so werden die beiden Kohlenstoffatome desselben durch eine Kraft aneinandergedrückt, welche der Resultante der Anziehungskräfte sämtlicher Atome in der Richtung der Verbindungslinie der beiden Kohlenstoffatome entspricht. Eine derartige Kraft soll im folgenden als Druck bezeichnet werden, da sie dem mechanischen Druck vollständig analog ist.

Im Äthylen sind nach der gebräuchlichen Anschauung zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Affinitätspunkten miteinander verbunden. Die Festigkeit dieser doppelten Bindung ist geringer als die der einfachen. Dies kann einen zweifachen Grund haben, entweder ist durch den Wegfall zweier Wasserstoffatome die Stärke der Anziehung zwischen Kohlenstoffatom und Kohlenstoffatom überhaupt verringert, oder es ist daran der Umstand schuld, daß die beiden Affinitäten nicht mehr in der ihnen im Methan zukommenden Richtung wirken. Zur Entscheidung dieser Frage kann das Verhalten der aus mehreren Methylengruppen gebildeten Ringe benutzt werden. In diesen sind immer dieselben CH_2-Gruppen miteinander vereinigt; findet man in ihnen einen deutlichen Unterschied in bezug auf die Festigkeit der Bindung, so muß dieselbe der aus den Modellen ersichtlichen Ablenkung der Achsenrichtung zugeschrieben werden. Dies hat sich nun in der erwünschtesten Weise bestätigt, indem derjenige Ring, in welchem die größte Ablenkung vorhanden ist — das Trimethylen — auch am leichtesten gesprengt wird. Ich schließe nun daraus, daß derselbe Grund auch im Äthylen, welches man als einen, dem Trimethylen ähnlichen, Ring betrachten kann, wirksam ist.

Diese Abnahme der Anziehung infolge der Änderung der Richtung der einzelnen Affinitäten kann man durch den Vergleich mit federnden

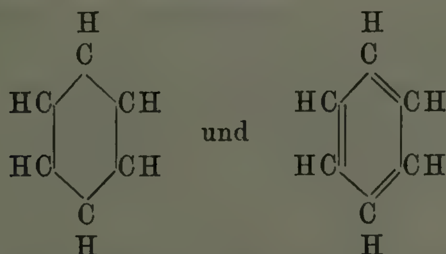
Drähten deutlich machen. Das gewöhnliche mechanische Verfahren, die Kräfte nach den verschiedenen Richtungen nach dem Parallelogramm der Kräfte zu zerlegen, ist dagegen hier nicht anwendbar, da eine Affinität immer nur als Einheit wirkt und nicht in verschiedene nach verschiedenen Richtungen wirkende zerlegt werden kann.

Dabei ist aber festzuhalten, daß die Federn nur ein Bild sind und nur erläutern sollen, daß eine einheitliche, nicht teilbare Kraft bei der Ablenkung von der ihr ursprünglich zukommenden Richtung abgeschwächt wird. Es sind dies Bilder, welche die bei chemischen Vorgängen beobachteten Gesetzmäßigkeiten anschaulich machen sollen, aber nicht mit der Sache selber verwechselt werden dürfen, ebensowenig wie man aus dem Kekuléschen Modell den Schluß zu ziehen befugt ist, daß der damit operierende Chemiker sich die Valenzen als Drähte denkt.

Die hier bildlich durch Federn repräsentierte Kraft werde ich Spannung nennen. Es ist klar, daß Druck und Spannung einander entgegen wirken und sich unter Umständen ganz aufheben können; so ist es denkbar, daß die doppelte Bindung durch einen starken Druck Eigenschaften erlangt, welche denen einer einfachen Bindung ähnlich sind, und ein solcher Druck würde durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch andere Gruppen hervorgerufen werden können.

Kekulé hat seine Benzoltheorie zuerst im Bulletin de la société chimique de Paris am 27. Januar 1865, also vor 25 Jahren, veröffentlicht. Darauf folgte eine ausführlichere Darstellung in deutscher Sprache in dem am 6. Februar 1866 ausgegebenen Heft von Liebigs Annalen.

Er stellte damals zwei Formeln auf:



gab aber letzterer den Vorzug, so daß man sie allgemein als Kekulés Benzolformel bezeichnet. Wir werden nun sehen, daß beide Formeln richtig sind, d. h., daß sie beide zusammengenommen die bekannten Tatsachen besser erklären, als irgend eine andere Formel.

Kekulé war bei der Aufstellung seiner Theorie von der Anzahl der möglichen Substitutionsprodukte ausgegangen.

Zahllose Chemiker folgten seinen Spuren und stellten eine fast unübersehbare Reihe von Substitutionsprodukten dar, die immer neue Beweise für die Richtigkeit der Substitutionstheorie brachten. Zugleich tauchten aber auch neue Formeln auf, die den Anforderungen dieser Theorie ebensogut entsprachen und in manchen Beziehungen zur Er-

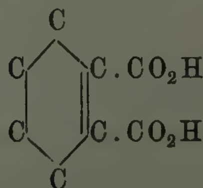
klärung des eigentümlichen Verhaltens des Benzols besser geeignet schienen. Es sind dies die Ladenburgsche Prismaformel und die Claussche Diagonalformel, während die Dewarsche Formel wegen ihres Mangels an Symmetrie nicht in Betracht gezogen zu werden braucht.

Zur Entscheidung der Frage, welche von diesen drei Formeln die richtige ist, mußten daher neue Wege eingeschlagen werden.

Zunächst führte das Studium des Succinylobernsteinsäureäthers zum Beweise der Unrichtigkeit der Prismaformel. Beim Übergang vom Benzol in Hexamethylen bleiben nach Kekulés Formel die drei Parastellungen erhalten, während nach der Prismaformel zwei in Orthostellungen übergehen und nur eine unverändert bleibt.

Kann man nun nachweisen, daß bei der Reduktion einer Benzol- zu einer Hexamethylenverbindung zwei Parastellungen erhalten bleiben, so ist damit die Unrichtigkeit der Prismaformel dargetan. Dies geschah folgendermaßen: Dioxyterephtalsäureäther liefert bei der Reduktion Succinylobernsteinsäureäther. In ersterem stehen Carboxyle und Hydroxyle in der Parastellung, dasselbe folgt für den letzteren aus seiner Synthese aus Bernsteinsäureäther, folglich bleiben zwei Parastellungen erhalten. Ladenburg hat nun gegen die Strenge dieses Beweises den Einwand erhoben, daß die Sauerstoffatome bei dem Übergange des Dioxyterephtalsäureäthers in Succinylobernsteinsäureäther von einem Kohlenstoffatom zu dem anderen wandern könnten. Ich halte dies für wenig wahrscheinlich, brauche aber auf eine nähere Besprechung nicht einzugehen, da ein neuer Beweis beigebracht werden kann, der an Strenge nichts zu wünschen übrig läßt.

Die Phtalsäure enthält die beiden Carboxyle in der Orthostellung. Reduziert man dieselbe bis zur Hexahydrosäure, so erhält man eine Substanz, die sich genau wie Dimethylbernsteinsäure verhält und leicht ein Anhydrid gibt, während die Hexahydroisophtalsäure dies nicht tut. Die Hexahydrophtalsäure enthält daher die beiden Carboxyle noch in der Orthostellung, während die Prismaformel die Metastellung erfordert. Es existiert ferner eine Tetrahydrophtalsäure, die sehr leicht in ein Anhydrid übergeht und bei der Oxydation Adipinsäure liefert. Dieselbe muß ebenfalls die Carboxyle in der Orthostellung enthalten, da nur eine Säure von der Konstitution:



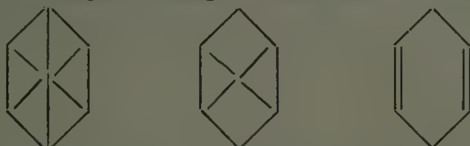
diesen beiden Bedingungen genügen kann. Die Prismenformel ist daher trotz ihrer eleganten Form zu verwerfen.

Für die stereochemische Forschung ist dieses Resultat von großer Bedeutung, da das Prisma geometrische Verhältnisse zeigt, welche mit den Erfahrungen, die man sonst auf diesem Gebiet gemacht hat, nicht wohl vereinbar sind. So ist es z. B. schwer verständlich, wie die vom Prisma abgeleitete Phtalsäure ein Anhydrid geben kann.

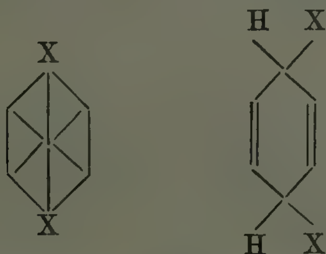
Eine zweite Aufgabe bestand in der experimentellen Prüfung der Richtigkeit von Claus' Diagonalformel:



Nach der neueren Interpretation ihres Urhebers enthält diese Formel drei zentrale Bindungen, die sich infolge der weiteren Entfernung der durch sie verbundenen Atome anders verhalten, wie die peripheren, und namentlich leichter gesprengt werden können. Wenn diese Vorstellung richtig ist, so sollte man erwarten, daß nach der Sprengung der einen zentralen Bindung die beiden anderen noch nachweisbar sein würden. Anstatt dessen konnten aber bei Ausführung des Experimentes nur doppelte Bindungen konstatiert werden, und es wurde daraus der Schluß gezogen, daß derartige Parabindungen im Benzol nicht existieren. Claus hat dagegen geltend gemacht, daß die beiden restierenden Parabindungen sich in doppelte Bindungen umlagern könnten:



Auf den ersten Blick scheint es nun leicht, diese Frage experimentell durch die Reduktion der Terephtalsäure zu entscheiden. Hat Claus Recht, so müßte die zuerst entstehende Dihydrosäure die Formel:



besitzen.

Nach Kekulés Formel wäre eine Säure von folgender Konstitution zu erwarten gewesen:



Das Experiment hat gezeigt, daß bei vorsichtigster Reduktion eine Dihydrosäure entsteht, welche der Clausschen Ansicht entspricht. Zu gleicher Zeit wurden aber auch Beobachtungen gemacht, aus denen hervorgeht, daß man auch bei Annahme der Kekuléschen Formel genau zu demselben Resultat gelangt.

Die Dihydrosäure



liefert nämlich bei der Reduktion eine Tetrahydrosäure von folgender Konstitution:



Auch hier ist also die Reduktion so vor sich gegangen, als ob eine sprengbare Parabindung vorhanden wäre. Um jeden Zweifel in dieser Richtung zu heben, habe ich endlich im Verein mit Herrn Rupe die Muconsäure reduziert und bin dabei zu genau demselben Resultat gekommen:





Auch die Muconsäure liefert eine Hydromuconsäure von entsprechender Form, und es ist somit erwiesen, daß die Addition von Wasserstoff in der Parastellung durchaus nicht das Vorhandensein einer Parabindung im Ringe erfordert. Die Reduktion der Terephtalsäure ist daher durch die Kekulésche Formel erklärbar:

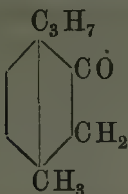




Dieses Resultat findet eine weitere Bestätigung in dem Umstande, daß es Derivate des Hexamethylenringes gibt, welche aller Wahrschein-

lichkeit nach eine Parabindung enthalten, dabei aber vollständig von den Reduktionsprodukten des Benzols verschieden sind.

Viele Chemiker nehmen an, daß der Campher die Formel:



besitzt. Ist dies richtig, so wird das aus Borneol von Kachler und Spitzer erhaltene Hydrocamphen ein Abkömmling des mit dem Tetrahydrobenzol isomeren Kohlenwasserstoffs sein, den ich Norhydro-


Norhydrocamphen


Tetrahydrobenzol

camphen nennen will, und der auch als ein naphtalinartiges Derivat des Tetramethylens betrachtet werden kann.



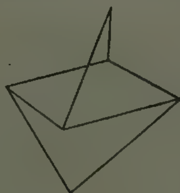
Dem entsprechend ist es gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Bestätigt sich dieses, so ist bewiesen, daß eine im Hexamethylenring auftretende Parabindung beständig ist und nicht den Charakter einer doppelten Bindung an sich trägt.

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen und dieselben Betrachtungen beim Dihydrobenzol anstellen. Nach Claus hat das erste Reduktionsprodukt des Benzols ursprünglich die Form:



Denkt man sich die Atome in dieser Substanz so gelagert, daß eine möglichst geringe Ablenkung der Anziehungsrichtung der Kohlenstoffatome stattfindet, so erhält man ein Tetramethylen, in welchem je ein Paar gegenüberliegender Kohlenstoffatome durch ein Kohlenstoffatom verbunden ist. Die Kohlenstoffatome bilden im Modell ein Oktaeder:



Es ist nun nicht einzusehen, weshalb ein solcher Körper so unbeständig sein soll, daß er sich sofort in einen Ring mit zwei doppelten Bindungen umlagern muß. Gelingt seine Darstellung, so wird er meiner Meinung nach vom Dihydrobenzol verschieden sein, und damit wäre die Theorie der Parabindungen endgültig widerlegt.

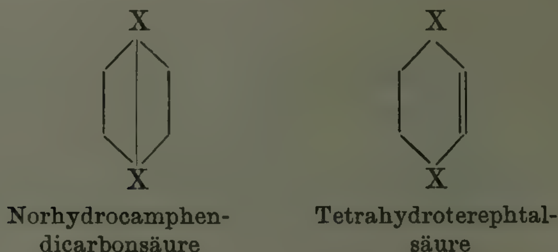
Durch das Studium der Reduktionsprodukte der Terephtalsäure ist nachgewiesen worden, daß der Benzolring aus einem Ring mit drei doppelten Bindungen entsteht, und sich ebenso bei der Reduktion wie ein solcher verhält. Es wäre aber doch denkbar, daß unter anderen Umständen Gebilde aus dem Benzol entstehen, die nicht der Kekuléschen Formel entsprechen. Es könnte z. B. der Fall eintreten, daß bei der Bildung des Tetrahydrobenzols zwei einander gegenüberstehende Kohlenstoffatome sich miteinander verbinden, unter Bildung des Norhydrocamphens:



Hierauf ist zu erwidern: Denkbar ist dies freilich, und es wird gewiß Umstände geben, unter denen sich Benzol in ein Campherderivat verwandeln läßt, ebenso wie Campher in Cymol übergeht. Eine solche Reaktion ist aber keine glatte und erfolgt nur durch Einwirkung starker Erschütterungen.

Im Benzol stehen nur benachbarte Kohlenstoffatome in Verbindung, dem Zusammentreten nicht benachbarter widerstrebt die Steifigkeit des Ringes, welche auch beim Hexamethylen erhalten bleibt. Es beweist dies die Unfähigkeit der Hexahydroisophtalsäure, ein Anhydrid zu bilden, während bei unbeschränkter Beweglichkeit des Ringes ein solches — analog der Glutarsäure — entstehen müßte.

Die Tetrahydroterephtalsäure ist daher als ein Derivat des Benzols zu betrachten, die noch nicht dargestellte isomere Dicarbonsäure des Norhydrocamphens dagegen nicht:



Norhydrocamphen-dicarbonsäure — Tetrahydroterephtal-säure

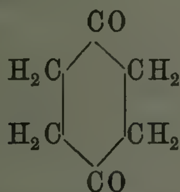
Das Benzol ist trotz seiner inneren Festigkeit noch als ein Ring anzusehen und kann daher bei ruhigem Verlaufe der Reaktion auch immer nur Sechsringe liefern. Hydroterephtalsäuren und Chinon sind wahre Benzolderivate, ebenso wie das Propan ein Derivat des Propylens ist. Das Norhydrocamphen kann vielleicht auch aus dem Benzol ent-

stehen, es gehört aber einer anderen Reihe an und steht zu diesem in einer ähnlichen Beziehung wie das Trimethylen zu dem Propylen.

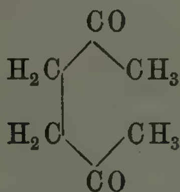
Nachdem nun nachgewiesen ist, daß das Benzol weder die Prisma- noch die Diagonalformel besitzt, bleibt nur noch die Kekulésche Formel übrig. Da diese aber doppelte Bindungen enthält, und das Benzol sich andererseits durchaus verschieden von den doppelte Bindungen enthaltenden Körpern der Fettreihe verhält, so ist zunächst zu untersuchen, ob in ringförmigen Gebilden, welche nicht Benzolderivate sind, Kräfte nachgewiesen werden können, die in diesem Sinne verändernd auf die Natur der doppelten Bindung wirken.

Eine einfache mechanische Betrachtung lehrt, daß in einem Ringe zwischen den Gliedern desselben ein Druck herrschen muß, der durch das Bestreben derselben, sich infolge der Fernewirkung (innermolekularen Anziehung von Wislicenus) nach dem Innern zu bewegen, verursacht wird. Dieser Druck äußert sich nicht nur durch die Beständigkeit von Kombinationen, die im offenen Zustande unbeständig sind (Hexaketohexamethylen von Nietzki), sondern auch in Atomverschiebungen, wie beim Succinylobernsteinsäureäther, und ist um so größer, je kleiner der Durchmesser des Ringes ist.

Das *p*-Diketohexamethylen ist ein ringförmig geschlossenes Acetonylaceton:

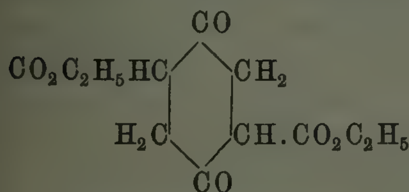


p-Diketohexamethylen

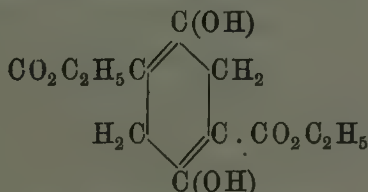


Acetonylaceton

und verhält sich wie dieses genau wie ein Keton. Führt man nun in das *p*-Diketohexamethylen zwei Carbäthoxyle in der Parastellung ein, so erhält man den Succinylobernsteinsäureäther, welcher im freien Zustande wohl unzweifelhaft nicht als Diketohexahydroterephtalsäureäther, sondern als Dioxydihydroterephtalsäureäther aufzufassen ist[1]):



Diketohexahydroterephtal-
säureäther



$\Delta^{1,4}$-Dioxydihydroterephtal-
säureäther

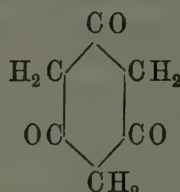
Die Einführung des Carbäthoxyls in das *p*-Diketohexamethylen macht den Wasserstoff des damit verbundenen Kohlenstoffs beweglich. Infolgedessen wird die Gruppe CO.CH durch den im Ringe vor-

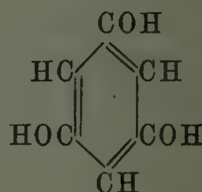
[1]) Baeyer und Noyes, Ber. **22**, 2169.

handenen Druck zu C(OH) = C zusammengeschoben, da man annehmen kann, daß die Schwerpunkte zweier doppelt gebundener Kohlenstoffatome entsprechend dem durch das Modell gegebenen Bilde einander näher stehen, als die einfach gebundener. Diese letztere Hypothese wollen wir als bewiesen betrachten.

Nach diesen Prinzipien findet also beim Übergang des Diketohexahydroterephtalsäureäthers in Dioxydihydroterephtalsäureäther eine Verengerung des Ringes statt. Könnten wir diese Verengerung verhindern, z. B. durch einen hineingesteckten festen Cylinder, so würde die Umlagerung nicht eintreten können, der Diketohexahydroterephtalsäureäther würde sich wie ein ausgedehnter Gummiring um den Cylinder legen und erst nach Herausnahme desselben in den Dioxydihydroterephtalsäureäther übergehen.

Ganz ebenso verhält sich das Phloroglucin. Als Derivat des Malonsäureäthers kommt ihm die Formel eines Triketohexamethylens zu. Dies ist aber nicht beständig und zieht sich infolge des inneren Druckes zum Trioxybenzol zusammen:

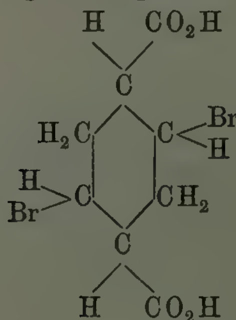


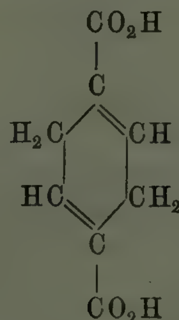


Die Übereinstimmung im Verhalten zwischen dem Succinylobernsteinsäureäther und dem Phloroglucin ist nun für die Theorie des Benzols von fundamentaler Bedeutung, da sie beweist, daß in dem Benzolkern des Phloroglucins drei doppelte Bindungen enthalten sind, welche sich sowohl durch ihre Entstehung als auch durch ihr Verhalten gegen Reagentien ganz ebenso verhalten wie die beiden doppelten Bindungen in Succinylobernsteinsäureäther.

Gehen wir nun zur Betrachtung der Terephtalsäure über.

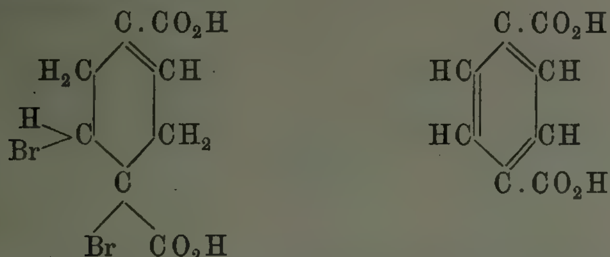
Wählt man als Ausgangspunkt eine zweifach gebromte Hexahydroterephtalsäure, in der die Bromatome in der Parastellung stehen, so kann man durch Bromwasserstoffabspaltung genau denselben Effekt erzielen, der in der Diketohexahydroterephtalsäure durch freiwillige Zusammenziehung hervorgebracht wird:





Die in dieser Dihydroterephtalsäure enthaltenen doppelten Bindungen zeigen durch ihre Additionsfähigkeit ein Verhalten, welches zu der Annahme berechtigt, daß dieselben im Succinylobernsteinsäureäther in der nämlichen Form enthalten sind.

Um die Kontraktion des Triketohexamethylens in Trioxybenzol in derselben Weise nachzuahmen, müßte man von der 1, 3, 5-Tribromhexahydroterephtalsäure ausgehen. Da diese aber unbekannt ist, kann man für dieselbe das Bromid der 1, 4-Dihydroterephtalsäure substituieren, unter der gewiß berechtigten Annahme, daß die Bromatome mit den an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Wasserstoffatomen als Bromwasserstoff austreten:



Der Vorgang entspricht offenbar der Kontraktion des Phloroglucins, aber das Produkt, die Terephtalsäure, zeigt Eigenschaften, welche beweisen, daß die im Phloroglucin enthaltenen doppelten Bindungen in der Terephtalsäure nicht mehr oder wenigstens nicht mehr in derselben Form enthalten sind. Besitzt doch z. B. das dem Succinylobernsteinsäureäther entsprechende Derivat der Terephtalsäure — die Dioxyterephtalsäure — nicht mehr die geringste Neigung zu tautomerer Umlagerung. Dieselben Vorgänge, nur in umgekehrter Reihenfolge, spielen sich ab, wenn man die Terephtalsäure reduziert.

Die Erklärung dieses Sprunges in den Eigenschaften bei der Bildung der dritten doppelten Bindung ist nun die Aufgabe der Benzoltheorie.

Man kann zu diesem Zweck die Annahme machen, daß die Fernewirkung sehr viel schneller wächst, als die räumliche Entfernung abnimmt. Es ist dann denkbar, daß mit der Bildung der dritten doppelten Bindung erst eine solche räumliche Annäherung der Ringatome eintritt, welche einen so großen inneren Druck, wie im Benzol angenommen werden muß, hervorzurufen imstande ist. Ob nun bei dieser innigen Zusammenlagerung von sechs Kohlenstoffatomen die doppelte Bindung in der Form, wie sie in dem Dihydrobenzol existierte, erhalten bleibt, oder ob eine Zustandsveränderung eintritt, wie sie Kekulé in seiner Oszillationsformel oder Armstrong und ich in der zentrischen Formel haben ausdrücken wollen, das muß vorläufig dahingestellt bleiben. Alle unsere Methoden, die Konstitution einer Verbindung festzustellen, beruhen auf dem Nachweise einer Atomverkettung, über die sonstigen Schicksale der Valenzen wissen wir noch nichts. Wir sind daher ebensowenig imstande, die Konstitution des Benzols durch Valenzstriche

auszudrücken, wie wir dies bei dem Molekül des freien Stickstoffs tun können. Aus dem Umstande, daß der Stickstoff bei seiner Verbindung mit Wasserstoff dreiwertig erscheint, folgt durchaus nicht, daß das Symbol N≡N ein richtiges Bild von der Konstitution des Elementes gibt. Das Benzol ist für das Kohlenstoffatom dasselbe, was das Stickstoffmolekül für das Stickstoffatom ist. Es ist ein festes Gerüst, dessen Wasserstoffatome beliebig ersetzbar sind. Wird sein Zusammenhang an irgend einer Stelle gelockert — sei es durch Addition oder Umlagerung —, so treten stets nur doppelte Bindungen zutage.

Die Theorie des Benzols läßt sich demnach in folgender Weise aussprechen.

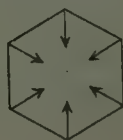
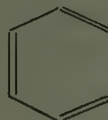
Das Benzol ist ein aus sechs CH-Gruppen gebildeter Ring. Die Festigkeit der Bindung der einzelnen Glieder hängt ab von der Natur und der Stellung der Substituenten; eine Erklärung dieses Umstandes kann jedoch noch nicht gegeben werden. Denkbar ist, daß die Ursache in einer Erweiterung oder Verengerung des Ringes liegt.

Die lockerste Benzolverbindung ist das Phloroglucin. In demselben sind drei doppelte Bindungen vorhanden, welche nur wenig fester sind als die in den Körpern der Fettreihe.

Eine mittlere Stellung nehmen Naphtalin und Phenanthren ein, da sie zwar Halogene addieren, aber gegen Permanganat beständig sind. Es sind in ihnen daher doppelte Bindungen von mittlerer Festigkeit anzunehmen.

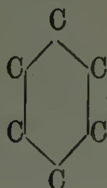
Die festesten Verbindungen sind das freie Benzol, die Carbonsäuren und ähnliche Gebilde. Die doppelten Bindungen treten hier nur unter gewissen Umständen zutage. Der Benzolring nähert sich einem Grenzzustand, den ich das „ideale Benzol" nennen möchte, in welchem die sechs CH-Gruppen mit außerordentlicher Festigkeit aneinander gebunden sind, so daß der Ring als ein völlig symmetrischer erscheint und die vierte Valenz des Kohlenstoffs für unsere Wahrnehmung verschwindet. In diesem Zustande erscheint das Kohlenstoffatom also als dreiwertig; man erhält die diesen Gedanken ausdrückende Formel des Benzols, wenn man die sechs CH-Gruppen durch einfache Striche verbindet. Damit aber die besondere Bedeutung dieser Striche, welche von derjenigen abweicht, die wir als Symbol der gewöhnlichen einfachen Bindung gebrauchen, gebührend hervortritt, schlage ich vor, das ideale Benzol durch die Formel zu bezeichnen, welche ich „zentrische" genannt habe, und durch Pfeile sowohl die vollständig symmetrische Natur als auch den starken nach innen gerichteten Druck auszudrücken.

Die beiden Grenzzustände des Benzols werden daher durch die Kekulésche und die zentrische Formel:

 und 

dargestellt, wenn man dem Kekuléschen Symbol die Bedeutung beilegt, daß in dem Benzol drei doppelte Bindungen vorkommen, welche denen in ungesättigten Körpern der Fettreihe ähnlich sind. Die Natur des Benzolringes in irgend einem Derivate desselben entspricht einem in der Mitte liegenden Zustand. Die Kekulésche Formel kann daher für den gewöhnlichen Gebrauch beibehalten werden. —

Meine Aufgabe ist erfüllt. Wir haben die Überzeugung gewonnen, daß das Verhalten des Benzols in seinen verschiedenen Verbindungen teils der Kekuléschen, teils der zentrischen Formel entspricht. Da nun die zentrische Formel mit der allerersten von Kekulé aufgestellten —



durch den Verzicht auf eine Erklärung des Verschwindens der sechs Valenzen von seiner späteren Formel verschiedenen — übereinstimmt, so sind wir nach langem Suchen doch wieder zu dem Standpunkt zurückgekehrt, den Kekulé von vornherein als den geeignetsten bezeichnet hat.

Hochgeehrter Lehrer und teurer Freund!

Wenn diese Arbeiten auch nicht zu dem Zweck unternommen sind, die Richtigkeit Ihrer Formel zu beweisen, sondern überhaupt einen tieferen Einblick in die Natur des Benzols zu gewinnen, so hat mir dieses Resultat doch eine reine und ungetrübte Freude bereitet. Es setzt mich in den Stand, am heutigen Tage vor einer auserlesenen Versammlung darzutun, daß Ihre vor 25 Jahren ausgesprochene Lehre nicht nur eine zwar zu weiterem Schaffen anregende, aber doch vergängliche Hypothese gewesen ist, sondern daß sie auch nach einem so langen Zeitraum und einer beispiellosen Entwickelung unserer Wissenschaft noch immer der beste Ausdruck für die Tatsachen ist.

Sie haben in Ihrer Benzoltheorie zuerst dem Gedanken Ausdruck gegeben, daß die Atome des Kohlenstoffs nicht nur einfache und verzweigte Ketten, sondern auch Ringe bilden können. Die Erfahrung hat dies nicht nur bestätigt, sondern auch gezeigt, daß diese ringförmigen Gebilde in der organischen Natur die größte Bedeutung haben. Sie hat gelehrt, daß unter der unendlichen Zahl von Kombinationen gerade die einfachen, dem Benzol ähnlichen Ringe durch ihre Beständigkeit sich auszeichnen.

Wenn wir daher heute den Geburtstag der Benzoltheorie feiern, so feiern wir auch die Begründung der Lehre vom Kohlenstoffringe. Und damit ist noch nicht die Bedeutung des heutigen Tages erschöpft.

Die Aufstellung der Benzolformel war eigentlich der Abschluß der sieben Jahre früher von Ihnen aufgestellten Lehre von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und der Atomverkettung.

Als Sie in die wissenschaftliche Arena traten, hatte man eben begonnen, sich eine genauere Vorstellung von der Atomverbindung in den einfachsten Stickstoff- und Sauerstoffderivaten zu bilden. Über die Natur der Kohlenwasserstoffe und der kohlenwasserstoffhaltigen Radikale herrschte aber noch völliges Dunkel.

Dieselben erschienen, wie Dumas sich ausdrückt, als Planetensysteme, zusammengehalten durch eine der Gravitation ähnliche, aber nach viel komplizierteren Gesetzen wirkende Kraft.

Da griffen Sie mit starker Hand in den Entwickelungsgang der Ideen ein und zeigten, daß die Verbindung der Atome, infolge einer spezifischen Eigenschaft derselben, nach den einfachsten Zahlen erfolgt. Sie leisteten dadurch der Wissenschaft einen ähnlichen Dienst, wie es einst Dalton getan, als er die stöchiometrischen Verhältnisse durch die Atomtheorie erklärte. Die allgemeinen Gesetze der Mechanik reichen nicht aus, um das Wesen der Materie zu erklären; die Atome besitzen spezifische Eigenschaften, deren Kenntnis der Anwendung der Mechanik vorangehen muß. Diese Kenntnis verdanken wir Ihnen; sie bildet den Inhalt der Strukturchemie, sie hat durch die Benzoltheorie einen vorläufigen Abschluß erreicht.

Und wenn wir die Strukturchemie mit einem Hause vergleichen dürfen, so war die Benzolformel der Schlußstein desselben. Das Gebäude war vor 25 Jahren gerichtet und erwartete, stolz und herrlich anzuschauen, die Scharen derer, die da kommen würden, es auszubauen. Diese Scharen — wir sind es selbst — wir lassen heute die emsigen Hände ruhen und feiern zu Ehren des kühnen Architekten

das Richtfest der Strukturchemie.

---

199. Über die Konstitution des Benzols.

Vierte Abhandlung.

(München; Lieb. Ann. 258, 1 [1890].)

Über die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure, von Josef Herb.

(Schluß.)

Bei dem heutigen Zustande unserer Kenntnisse in der organischen Chemie ist es notwendig, die einer bestimmten Gruppe angehörigen Verbindungen nach allen Richtungen hin zu durchforschen, da man nur auf diese Weise sicher ist, keine Isomerien zu übersehen, deren Anzahl als der beste Prüfstein für die Richtigkeit unserer Theorien gelten muß.

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. v. Baeyer seine Untersuchungen über die Hydroterephtalsäuren einer erneuten Kontrolle unterworfen und zugleich einige Lücken auszufüllen gesucht, um die Vollendung der kristallographischen Bearbeitung dieses Gebietes, welche unter den Händen des Herrn Dr. Muthmann[1]) schon so schöne Früchte getragen hat, möglich zu machen.

Unter den Resultaten meiner Arbeit möchte ich folgende Punkte hervorheben:

1. Die von Baeyer über die Hydroterephtalsäuren gemachten Angaben konnten in manchen Beziehungen ergänzt, aber im allgemeinen vollständig bestätigt werden.

2. Eine neue isomere Säure ist nicht aufgefunden worden.

3. Die beobachteten und gut konstatierten Tatsachen konnten sämtlich durch die Theorie erklärt werden. Bemerkt sei hierbei, daß ich mich mit der Frage, ob diejenigen Säuren, welche nach der Theorie Gemische enantiomorpher Substanzen sein müssen, in die Spiegelbilder spaltbar sind, nicht beschäftigt habe. Herr Prof. v. Baeyer wird sich in der Abhandlung über Hydrophtalsäuren über diesen Punkt noch eingehender äußern.

4. Hat sich die interessante Tatsache herausgestellt, daß ein Paar doppelter Bindungen nur dann imstande ist, vier Bromatome zu addieren, wenn dieselben nicht direkt miteinander verbunden sind. Die Dihydrosäuren von der Konstitution $\Delta^{1,3}$, $\Delta^{1,5}$ geben nur Dibromide, $\Delta^{1,4}$ und $\Delta^{2,5}$ geben dagegen Tetrabromide, während die Muconsäure vier Bromatome addiert[2]).

5. Ist zu bemerken, daß nicht nur die Dihydrosäure $\Delta^{1,4}$, wie schon Baeyer (Lieb. Ann. **245**, 144) beobachtet hat, von Ferricyankalium in alkalischer Lösung in Terephtalsäure übergeführt wird, sondern auch die Tetrahydrosäuren, während Permanganat dieselben vollständig zerstört. Hexahydrosäure wird dagegen von dem Reagens verbrannt. Diese Methode läßt sich vielleicht auch in anderen Fällen verwerten, wenn es sich darum handelt, nicht vollständig reduzierte Benzolcarbonsäuren oder ähnliche Gebilde in die wasserstoffärmste Form überzuführen.

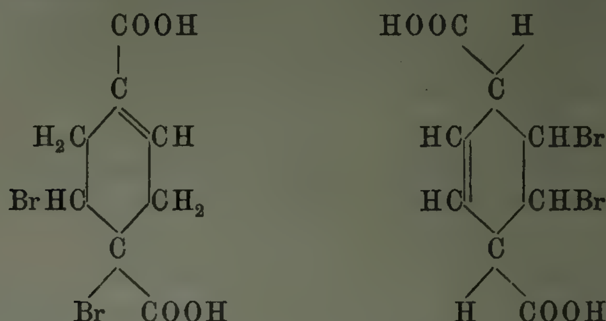
6. Endlich verdient noch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Dibromide der Dihydrosäuren Beachtung. Baeyer hat diesen Vorgang nur bei dem Dibromid der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure studiert und dabei glatt Terephtalsäure erhalten. Ich habe dasselbe bei den Dibromiden der drei übrigen Dihydrosäuren beobachtet.

Man kann die Dihydrosäuren in dieser Beziehung in zwei Klassen teilen, nämlich in solche, bei denen die beiden Bromatome der Dibromide

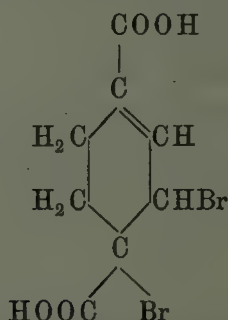
---

[1]) Bei dieser Gelegenheit sage ich den Herren Dr. Muthmann und Prof. Dr. Haushofer, welche eine große Anzahl der erhaltenen Körper gemessen haben, meinen herzlichsten Dank. — [2]) Lieb. Ann. **256**, 26.

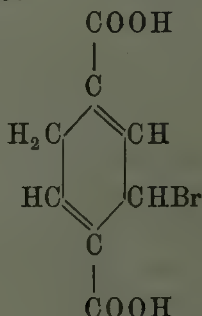
durch Entnahme des Wasserstoffs von den benachbarten Kohlenstoffatomen austreten können, und solche, wo dies nicht der Fall ist. Zur ersten Klasse gehört die $\Delta^{1,4}$- und die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure. Ihre Dibromide haben die Formeln:



und liefern bei Abspaltung von Bromwasserstoff zwei doppelte Bindungen, die sich mit der dritten noch vorhandenen zu dem Kekuléschen Ring ergänzen können. Betrachtet man dagegen das Dibromid der $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure:



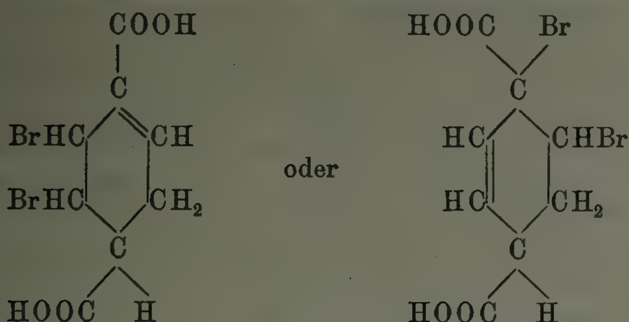
so ergibt sich, daß die Bromwasserstoffabspaltung zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen nur einmal möglich ist, unter Bildung einer gebromten $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure:



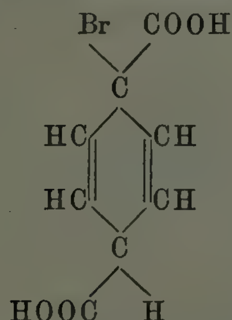
Wenn aus dieser Substanz Terephtalsäure gebildet werden soll, so muß das Bromatom ein Wasserstoffatom von dem in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom fortnehmen. Es entspricht dieser Vorgang vollständig der Rückverwandlung der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure in Terephtalsäure bei einer ganzen Reihe von Vorgängen, z. B. bei der Verseifung des

Äthers mit alkoholischem Kali, Kochen mit alkalischer Ferricyankalium-lösung usw., und ist ebensowenig ein Beweis für die Existenz einer Parabindung in Benzol, wie es die in der Parastellung erfolgende Addition von Wasserstoff an die Muconsäure ist.

Bei dem Dibromid der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure ist der Vorgang offenbar ein ganz ähnlicher. Mag man dem Dibromid die Formel:



geben, so wird entweder die Monobrom-$\Delta^{1,4}$- oder die Monobrom-$\Delta^{2,5}$-dihydrosäure durch Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff von benachbarten Kohlenstoffatomen entstehen und letztere:



kann ebenso leicht durch Bromwasserstoffabspaltung Terephtalsäure liefern, wie der Äther der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Terephtalsäureäther übergeht.

Diesen Betrachtungen liegt die Annahme zugrunde, daß die Bromwasserstoffabspaltung immer in der Weise stattfindet, daß der Wasserstoff von einem Kohlenstoffatom weggenommen wird, welches nicht mit Brom verbunden ist. Wäre dies nicht der Fall, so würde man aus den Dibromiden der Tetrahydrosäuren bromhaltige Tetrahydrosäuren erhalten, da derartige Substanzen, wie die Dichlordihydroterephtalsäure aus Succinylobernsteinsäureäther von Levy[1]), völlig beständig gegen alkoholisches Kali sind. Solche halogenhaltige Derivate wurden bisher aber nur aus dem Tetrabromid der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure erhalten, bei welchem eine Abspaltung von drei Molekülen Bromwasserstoff in dieser Weise unmöglich ist.

---

[1]) Ber. 21, 1463, 1959.

Eine zweite Annahme, daß die Bromwasserstoffabspaltung zunächst, wenn möglich, zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen erfolgt, stützt sich ebenfalls auf die zahlreichen Beobachtungen, welche Baeyer in dieser Richtung gemacht hat, indem bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf einfach oder zweifach gebromte Hexahydrosäuren stets doppelte Bindungen zwischen dem mit Brom besetzten Kohlenstoffatom und dem benachbarten entstehen.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf aufmerksam machen, daß gerade diejenigen Dihydrosäuren, welche die beiden doppelten Bindungen wie im Kekuléschen Benzol in benachbarter Stellung enthalten, beim Übergange in Terephtalsäure durch das Dibromid nicht das normale Verhalten, d. h. Abspaltung des Bromwasserstoffs zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen zeigen.

Der leichteren Übersicht halber sind im folgenden zunächst alle von Baeyer oder mir dargestellten Substanzen der Reihe nach aufgeführt. Die hinzugefügten Zahlen I, II, III bedeuten die drei Abhandlungen über die Hydroterephtalsäuren[1]), so daß die Beschreibung der mit III bezeichneten Substanzen also im folgenden zu suchen ist. An diese Aufzählung schließen sich dann die experimentellen Belege an.

A. Terephtalsäure.

1. Terephtalsäure, Darstellung I, III.
2. Terephtalsäuremethyläther I, III.
3. Terephtalmethyläthersäure I.
4. Terephtalsäurephenyläther III.

B. Fumaroide $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure.

1. Fumaroide $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure II.
2. Dimethyläther II, III.
3. Diphenyläther III.
4. Dibromid des Dimethyläthers III.
5. Tetrabromid des Dimethyläthers III.

C. Maleïnoide $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure.

1. Maleïnoide $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure II, III.

D. $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure.

1. $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure II.
2. Baryumsalz III.
3. Dimethyläther II, III.
4. Dibromid der Säure II, III.

E. $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure.

1. $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure als $\Delta^{1,5}$ beschrieben I; richtige Formel II.
2. Baryumsalz III.
3. Dimethyläther I.
4. Methyläthersäure I.
5. Diphenyläther III.

---

[1]) I: Lieb. Ann. 245, 103; II: Lieb. Ann. 251, 257.

6. Dibromid der Säure I; in bezug auf die Formel vgl. II.
7. Dibromid des Äthers I.
8. Dibromid der Äthersäure I.
9. Tetrabromid des Dimethyläthers III.
10. Tribromlactonmethyläther I; richtige Formel III.
11. Dihydrobromid I; Formel II.
12. Dihydrobromid des Dimethyläthers I.

F. $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure.

1. $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure II, III.
2. Baryumsalz III.
3. Dimethyläther II, III.
4. Dibromid des Dimethyläthers III.
5. Diphenyläther III.
6. Dihydrobromid der Säure; identisch mit dem Dibromid der Δ^{2}-Tetrahydrosäure II, III.
7. Dimethyläther des Dihydrobromides III.

G. Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure.

1. Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure I, II.
2. Baryumsalz I, III.
3. Dimethyläther I.
4. Diphenyläther III.
5. Dibromid der Säure I.
6. Dibromid des Dimethyläthers I.
7. Hydrobromid der Säure I; maleïnoides I.
8. Dimethyläther des Hydrobromides I.
9. Diphenyläther des Hydrobromides III.
10. Monobromsubstitutionsprodukt des Hydrobromides; identisch mit dem Dibromid der Δ^{1}-Tetrahydrosäure I.
11. Oxydation III.

H. Fumaroide Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure.

1. Fumaroide Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure II, III.
2. Dimethyläther II, III.
3. Diamid II.
4. Dibromid der Säure; identisch mit dem Dihydrobromid der $\Delta^{1,3}$-Säure II, III.
5. Dibromid des Dimethyläthers III.
6. Diphenyläther III.
7. Hydrobromid des Dimethyläthers, identisch mit dem Hydrobromid des Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäureäthers II.
8. Hydrojodid der Säure III.
9. Dibenzyläther der Säure III.
10. Oxydation mit Permanganat III.

I. Maleïnoide Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure.

1. Maleïnoide Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure II.
2. Dibromid der Säure II.

K. Fumaroide Hexahydroterephtalsäure.

1. Fumaroide Hexahydroterephtalsäure I, III.
2. Dimethyläther I.
3. Diphenyläther III.

4. Monobromsubstitutionsprodukt der Säure I.
5. Dimethyläther der Monobromsäure I.
6. Dibromsubstitutionsprodukt der Säure I.
7. Dimethyläther der Dibromsäure I.

L. Maleïnoide Hexahydroterephtalsäure.

1. Maleïnoide Hexahydroterephtalsäure I.
2. Dimethyläther I.
3. Monobromsubstitutionsprodukt der Säure I.
4. Dibromsubstitutionsprodukt der Säure I.
5. Dimethyläther der Dibromsäure I.
6. Anilid der Dibromsäure I.

Darstellung der Terephtalsäure.

Die Terephtalsäure stellte ich mir zuerst aus p-Xylol nach den Angaben von Baeyer[1]) dar. Später benutzte ich als Ausgangsmaterial p-Toluidin, welches mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion in das entsprechende Nitril verwandelt wurde. Das Nitril wurde durch Verseifung in p-Toluylsäure und diese durch Kaliumpermanganat in Terephtalsäure übergeführt. Diese Darstellungsmethode hat den Vorteil, viel billiger zu sein und doch nicht mehr Zeit in Anspruch zu nehmen.

In einem gut ziehenden Abzuge werden in einem 5 Liter fassenden Kolben mit kurzem Halse 190 g Kupfersulfat mit 1000 g Wasser auf dem Sandbade erhitzt, bis Lösung eingetreten ist. Unterdessen löst man 80 g p-Toluidin in 155 g konzentrierter Salzsäure und 750 g Wasser auf und gibt nach und nach zu der abgekühlten Lösung 55 g Natriumnitrit, in 300 g Wasser gelöst, hinzu.

Hat die Lösung des Kupfersulfates fast Siedetemperatur erreicht, so gibt man portionenweise 210 g grob zerstoßenes 96 proz. Cyankalium hinzu und stößt etwa sich im Halse ansetzende Masse mit dem Glasstabe hinab. Darauf setzt man einen Trichter auf den Hals des Kolbens und gießt die diazotierte Flüssigkeit unter zeitweiligem Umschütteln in kürzester Zeit hinein, wobei man Sorge trage, daß nichts überschäumt, und man sich den Dämpfen der absiedenden Blausäure nicht aussetze. Mit den entweichenden Dämpfen wird auch etwas p-Tolunitril übergerissen, doch beträgt dies sehr wenig und verlohnt es sich nicht, einen Rückflußkühler aufzusetzen.

Durch den heißen Inhalt des Kolbens wird sodann gleich ein kräftiger Strom von Wasserdampf durchgeleitet, wobei das p-Tolunitril mit übergeht. Das Destillat läßt man in einen abgekühlten Rundkolben fließen. Ist der Dampfstrom kräftig genug, so ist alles Nitril übergegangen, wenn sich in der Vorlage etwa 1 bis $1^1/_4$ Liter Flüssigkeit angesammelt hat. Der das Destillat enthaltende Rundkolben wird dann in einer Kältemischung geschüttelt, bis er auf 0^0 abgekühlt ist, worauf

[1]) Lieb. Ann. 245, 138.

man das Wasser von dem erstarrten Nitril durch einen Trichter trennt, der lose mit Baumwolle verstopft ist.

Ist der Dampfstrom nicht kräftig, so geht das Nitril langsamer über, und man setzt die Destillation so lange fort, als sich im Kühlrohr noch etwas abscheidet. Das weiter noch Übergehende und auch die Mutterlauge des festen Nitrils sind noch stark gelb gefärbt, doch lohnt sich ein Ausäthern nicht mehr, da dabei nichts Nennenswertes mehr gewonnen wird.

Zur Verseifung bringt man das Nitril in einen Rundkolben mit Rückflußkühler und erhitzt dasselbe mit 10 Teilen eines Gemenges, bereitet durch Mischen von 3 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser, zum Sieden. Nach $^1/_2$ bis 1 Stunde sublimieren an die Kolbendecke und in den Hals des Kolbens lange Nadeln von p-Toluylsäure, welche die Beendigung der Verseifung anzeigen. Nach dem Erkalten verdünnt man den Kolbeninhalt mit Wasser, saugt die Mutterlauge ab und wäscht die gefärbte p-Toluylsäure mit Wasser. Alsdann löst man sie in kohlensaurem Natron, filtriert und läßt eine konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade zufließen, bis die Farbe des übermangansauren Kaliums zwei Stunden lang stehen bleibt. Man fügt jetzt konzentrierte Natriumdisulfitlösung hinzu und säuert in der Hitze mit verdünnter Schwefelsäure an. Zuerst wird Terephtalsäure abgeschieden und erst später schweflige Säure, die dann das Manganhyperoxyd auflöst. Die Terephtalsäure wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Da sie noch etwas unveränderte p-Toluylsäure enthält, wird sie mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol [1]) esterifiziert; nach zweimaligem Umkristallisieren aus 96 proz. Alkohol ist der Methylester rein. Die Verseifung geschieht, wie Baeyer [2]) dies angegeben hat.

Auf diese Weise stellte ich mir nach und nach 900 g reine Terephtalsäure dar, wobei die Ausbeute 95 bis 98 Proz. des angewandten p-Toluidins betrug. Die Rückstände vom Umkristallisieren des Methylesters, zumeist aus p-Toluylsäuremethylester bestehend, wurden mit Natronlauge verseift, die Natronlauge mit Kohlensäure abgestumpft, und die Flüssigkeit nochmals mit Kaliumpermanganat behandelt.

Die Darstellung der Hydroterephtalsäuren ist von Baeyer [3]) veröffentlicht worden. Ich unternahm es, zunächst den Dimethylester der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure zu bromieren, in der Hoffnung, ein Di- und ein Tetrabromid zu erhalten.

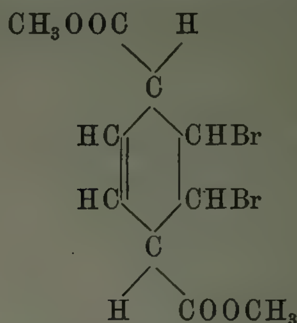
Bei der Darstellung der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure hielt ich mich an die von Baeyer gegebene Vorschrift [4]), wobei ich stets reines Material gewann. Den Methylester stellte ich dar durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in Holzgeist, der die freie Säure suspendiert enthielt,

---

[1]) Lieb. Ann. **245**, 140. — [2]) Lieb. Ann. **251**, 291. — [3]) Lieb. Ann. **245**, 142 ff. und **251**, 257 ff. — [4]) Lieb. Ann. **251**, 291.

da ich auf diese Weise eine bessere Ausbeute (etwa 70 Proz. der angewandten Säure) erzielte, als durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol.

$\Delta^{2,5 \text{ cistrans}}$ - Dihydroterephtalsäuredimethylesterdibromid,



8 g Dihydroterephtalsäuredimethylester wurden in 80 g Chloroform gelöst und eine Lösung von 6,5 g Brom in 20 g Chloroform auf einmal zugesetzt. Die Mischung erwärmte sich und war nach dem Erkalten noch braun gefärbt. Das überschüssige Brom wurde sofort mit schwefliger Säure entfernt, das Chloroform dann zuerst mit wässerigem, darauf mit festem kohlensaurem Kali geschüttelt, filtriert und abdunsten gelassen. Es hinterblieb ein öliges, von Kristallkrusten durchsetztes Produkt, welches, mit Äther aufgenommen und mit der mehrfachen Menge Ligroin versetzt, beim Abdunsten schöne, ansehnliche Kristalle zurückließ, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den konstanten Schmelzpunkt 110° zeigten.

0,2175 g Substanz ergaben, mit Kalk geglüht, 0,2275 AgBr, entsprechend 44,50 Proz. Brom, berechnet 44,60.

Es sind schöne, glashelle Kristalle, leicht löslich in Äther, Chloroform, Ligroin und Alkohol.

Herr Dr. Muthmann, der die Güte hatte, die Kristalle zu messen, beschreibt dieselben:

„Kristallsystem: monosymmetrisch.

$a:b:c = 1{,}5055:1:1{,}2218; \quad \beta = 66^\circ\, 37'$.

Beobachtete Formen:

$r = (101) - P\infty,\ \varrho = (\bar{1}01) + P\infty,\ m = (110)\ \infty P$.

Tafeln nach dem negativen Hemidoma.

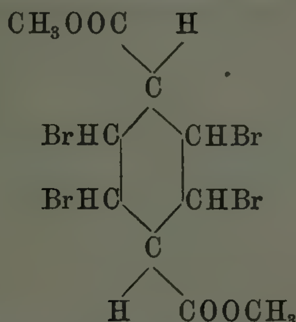
Farblos, durchsichtig. Wie beim Tetrabromid ist die optische Achsenebene zur Symmetrieebene senkrecht und die erste Mittellinie dieser Fläche parallel; doch sieht man hier durch das vorherrschende Hemidoma keine Achsen, sondern nur einen Teil des Lemniskatensystems, da die Bisectrix mit der Normalen auf (101) einen zu großen Winkel bildet.

Doppelbrechung bedeutend stärker als beim Tetrabromid."

Mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, lieferte der Ester den bei 77° schmelzenden $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester, ein Beweis, daß das Brom an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden war, mit alkoholischem Kali Terephtalsäure.

Um die dem Dibromide des Esters entsprechende freie Säure zu gewinnen, wurde 1 g $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylesterdibromid auf dem Wasserbade $^3/_4$ Stunden lang mit einem Gemische von 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure, 1 Tl. Eisessig und 1 Tl. Wasser erwärmt[1]). Die alsdann breiige Masse löste sich ganz in kohlensaurem Natron. Die entstandene Säure war gegen Kaliumpermanganat beständig und lieferte einen bei 140° schmelzenden Dimethylester. Es war demnach Bromwasserstoff abgespalten und Terephtalsäure zurückgebildet worden. — Der flüssig bleibende Dimethylester der $\Delta^{2,5\ cis}$-Dihydroterephtalsäure lieferte kein festes Dibromid.

$\Delta^{2,5\ cistrans}$-Dihydroterephtalsäuredimethylestertetrabromid,



10 g Dihydroterephtalsäuredimethylester wurden in 100 g Chloroform gelöst und 20 g Brom, mit 60 g Chloroform gemischt, zugesetzt, wobei sich die Flüssigkeit erwärmte. Man läßt zwei Stunden lang stehen und dann das Chloroform abdunsten. Die ölige, braune, zurückbleibende Masse wurde mit Äther aufgenommen, mit schwefliger Säure entfärbt und nach dem Waschen mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von Ligroin zum Kristallisieren bei Seite gesetzt.

Stellt man das Tetrabromid dar durch Auflösen des Dibromides in Chloroform und Zusatz von überschüssigem Brom, so findet keine Erwärmung statt und es bedarf einiger Stunden, bis das Tetrabromid entstanden ist. Die zweite doppelte Bindung wird demnach durch Brom viel weniger energisch aufgehoben, wenn schon eine doppelte Bindung durch Bromanlagerung gesprengt worden ist.

Die aus Ligroin umkristallisierten Kristalle haben den Schmelzpunkt 98°. Sie sind leicht löslich in Chloroform, Äther, Alkohol und Ligroin.

Herr Dr. Muthmann beschreibt die Kristalle wie folgt:

---

[1]) Lieb. Ann. **245**, 154.

„Kristallsystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1{,}3412:1:0{,}59061; \quad \beta = 82^0\,3'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = (001)\ 0P,\ m = (110)\ \infty P,\ q = (011)\ \mathcal{P}\infty.$$

Tafeln nach der Basis, selten kurz prismatisch nach der Vertikalachse.

Farblos, durchsichtig. Die optische Achsenebene ist auf der Symmetrieebene senkrecht; die erste Mittellinie verläuft dieser Fläche parallel und tritt unter einem Winkel von nicht ganz 10⁰ durch (001) aus. Der Winkel der optischen Achsen wurde in Glas im Natriumlicht zu circa 68⁰ bestimmt; man sieht also durch die Basis das Bild der beiden optischen Achsen, welches, wie es die Theorie erfordert, sehr schön geneigte Dispersion zeigt.

Doppelbrechung nicht sehr stark $\varrho < v$. Spaltbarkeit nicht beobachtet."

0,157 g Substanz ergaben, mit Kalk geglüht, 0,229 Bromsilber, entsprechend 62,06 Proz. Brom, berechnet 61,94.

Der Körper gab beim Verseifen mit alkoholischem Kali Terephtalsäure und Bromterephtalsäure. Ich trennte beide Säuren durch Kochen mit Wasser, worin Terephtalsäure sehr wenig löslich ist, während Bromterephtalsäure in Lösung geht. Beide sind gegen Kaliumpermanganat beständig. Die Terephtalsäure lieferte esterifiziert den bei 140⁰ schmelzenden Dimethylester, während die Bromterephtalsäure einen Dimethylester gab, der bei 49⁰ schmolz. Da für den Bromterephtalsäuredimethylester verschiedene Schmelzpunkte angegeben werden[1]), schmolz ich 6 g p-Toluylsäure mit 8 g Brom und 40 g Wasser in ein Rohr ein und erhitzte dasselbe 12 Stunden lang auf 140 bis 150⁰. Sodann wurde der Rohrinhalt auf dem Wasserbade mit einer 5 proz. Lösung von übermangansaurem Kali oxydiert, bis die Farbe des Permanganates zwei Stunden lang stehen blieb. Nach vorherigem Zusatz von Natriumdisulfit erhielt ich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die freie Bromterephtalsäure, die nach dem Auswaschen und Trocknen mit Phosphorpentachlorid und Holzgeist esterifiziert wurde. Der so erhaltene Dimethylester kristallisierte aus den verschiedenen Lösungsmitteln nicht schön, sondern meist in warzenartigen Gebilden, die nach öfterem Umkristallisieren ebenfalls den Schmelzpunkt 49⁰ zeigten.

Mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, liefert das Tetrabromid wiederum den $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester vom Schmelzpunkte 77⁰ zurück, was beweist, daß je zwei Bromatome auch hier an benachbarten Kohlenstoffen sitzen.

Um die freie tetrabromierte Säure zu gewinnen, erhitzte ich den Ester längere Zeit mit einem Gemische von konzentrierter Schwefel-

[1]) Fischli fand den Schmelzpunkt desselben bei 42⁰, Fileti jedoch bei 52 bis 53⁰.

säure, Eisessig und Wasser auf dem Wasserbade. Es geht aber keine Veränderung vor sich, sondern der Körper schmilzt bloß zu einem Tropfen zusammen und es ist nicht möglich, auf die angegebene Weise die freie Säure zu gewinnen. Es ist dies ein ganz anderes Verhalten, als es das Dibromid desselben Esters zeigt. Die Beständigkeit der Estergruppen rührt von der Nähe der Bromatome her, wie dies durch ein weiteres Beispiel bei der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure bewiesen wird, indem das Tetrabromid des Esters dieser Säure unter denselben Verhältnissen beständig ist, das Dibromid jedoch zur Äthersäure gespalten wird.

Der Ester der maleïnoiden $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure liefert kein festes Tetrabromid.

$\Delta^{2,5\ \text{cistrans}}$-Dihydroterephtalsäuredihydrobromid.

cistrans-$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure addiert Bromwasserstoff, wenn sie mit 10 Tln. einer bei 0° bereiteten Lösung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig im zugeschmolzenen Rohre mehrere Tage lang stehen gelassen und dann 12 Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt wird. Sie behält dabei das Aussehen der nicht hydrobromierten Säure. Es wurde der so behandelte Röhreninhalt auf dem Wasserbade zur Trockene abgedampft, in kohlensaurem Natron gelöst und so lange mit übermangansaurem Kali behandelt, bis die Farbe stehen blieb. Nach Zusatz von Natriumdisulfit wurde mit verdünnter Schwefelsäure die Säure ausgefällt. Eine ausgewaschene Probe derselben zeigte sich, mit Kalk geglüht, bromhaltig. Die schwefelsaure Flüssigkeit wurde dann ausgeäthert und der Äther verdunsten gelassen.

Ein Teil der Säure wurde mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbade digeriert und so oft mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war. Nach dem Auflösen des Rückstandes in kohlensaurem Natron und Filtrieren der Flüssigkeit wurde Kaliumpermanganat bis zur Rotfärbung zugesetzt, mit schwefliger Säure entfärbt und durch verdünnte Schwefelsäure eine Säure ausgefällt, die Hexahydroterephtalsäure war. Das Brom war, weil nicht benachbart, durch Wasserstoff ersetzt worden. Ich verwandelte das $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäuredihydrobromid mit Phosphorpentachlorid und Holzgeist in den Dimethylester, der aber nicht kristallisierte und von honiggelber, pechartiger Beschaffenheit war.

Dieses Dihydrobromid ist verschieden vom Dihydrobromid der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure und unterscheidet sich davon namentlich durch die leichtere Löslichkeit in Wasser und die ölige Beschaffenheit des Äthers. Es kann demselben also nur die Formel einer meta-Dibromhexahydroterephtalsäure zukommen, da das Dihydrobromid der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure nach den Beobachtungen von Baeyer über die Addition des Bromwasserstoffs an die Δ^{1}-Tetrahydrosäure nur die para-Dibromhexahydroterephtalsäure sein kann.

$\Delta^{2,5\,\text{cistrans}}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester.

Da die $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure sich auf dem Wasserbade so sehr leicht umlagert und $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure liefert, so hoffte ich, auch den $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäuredimethylester auf diese Weise in den Dimethylester der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure umlagern zu können. Da Baeyer die Beobachtung gemacht hatte, daß der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester sich dabei zu Terephtalsäuredimethylester umwandelt, so erhitzte ich den Ester drei Tage lang im Kohlensäurestrome auf dem Wasserbade. Es hatte sich wenig Öl gebildet, sonst war der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäureester unverändert geblieben und zeigte seinen Schmelzpunkt von 77°. Der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester ist also bei Luftabschluß beständig. Es geht daraus hervor, daß beim Erhitzen an der Luft kein Wasserstoff als solcher weggeht, sondern der von Baeyer beobachtete Vorgang auf einer Oxydationserscheinung beruht.

Fumaroider $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäurediphenylester.

cistrans-$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure wird mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelt und die berechnete Menge kristallisiertes Phenol zugesetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbade und rührt so lange mit einem Glasstabe um, als noch Entwickelung von Salzsäure stattfindet. Ist diese vorüber, so gießt man das Ganze in warmes Wasser und läßt einige Zeit stehen, bis das Phosphoroxychlorid ganz zersetzt ist. Ist dies geschehen, so verreibt man den auf einem Filter gesammelten Diphenylester mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und wäscht ihn mehrmals mit Wasser aus. Nach etwa dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol ist er dann rein. Er bildet einen klein kristallisierenden, bei 146° schmelzenden Körper, der sich schwer in Alkohol, Äther und Ligroin löst.

0,1404 g lieferten 0,3848 Kohlensäure und 0,0647 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	75	74,74
H	5	5,11
O	20	20,15

Der maleïnoide $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäurediphenylester ist ein farbloses, in Ligroin leicht lösliches Öl. Läßt man das Säurechlorid der maleïnoiden Dihydrosäure, wie oben beschrieben, auf Phenol einwirken, so lagert sich der größte Teil zu fumaroider Säure um und man erhält als beträchtlichsten Teil cistrans-$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäurediphenylester vom Schmelzpunkt 146°. Ich beobachtete auch, daß eine geringe Menge eines Phenylesters entstand, dessen Schmelzpunkt höher als 150° lag.

$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester.

Der Methylester dieser Säure ist von Baeyer[1]) als ein schnell verharzender Körper beschrieben worden. Ich kann dieses nur be-

[1]) Lieb. Ann. 251, 300.

stätigen. Mit ganz reiner Säure, Phosphorpentachlorid und Holzgeist dargestellt, erhielt ich den $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester nach dem schnellen Abdunsten des Äthers, der dem Dimethylester als Lösungsmittel diente, als flüssiges Produkt, das immerfort verharzte. Nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde war nichts in Ligroin Lösliches daraus zu entfernen. Eine neu dargestellte Menge wurde schnell in Ligroin gelöst und in ein Kältegemisch gestellt. Es schieden sich dabei porzellanartige, aber große und wohlausgeprägte Kristalle ab, die, als sie aus dem Kältegemisch herausgenommen wurden, bei Zimmertemperatur wieder schmolzen. Nachdem ich die Kristalle mehrere Male wieder hatte erscheinen lassen, blieb stets ein immer größerer Teil beim Warmwerden auf Zimmertemperatur fest und schließlich war alles fest und unlöslich in dem umgebenden Ligroin geworden. Eine weitere Menge erhitzte ich zwei Tage lang im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade. Beim Erkalten blieb der Äther flüssig und löste sich noch in Ligroin klar auf. Des weiteren beschickte ich zwei Reagenszylinder mit dem flüssigen Ester, verdrängte die Luft schnell mit Kohlensäure und korkte gut zu. Nach zwei Monaten waren beide Proben noch flüssig. Ich öffnete sodann das eine Gefäß und in einer halben Stunde war der Inhalt vollständig verharzt. Im zweiten Gefäße blieb der Ester noch lange flüssig, bis er auch nach und nach fest wurde. Es scheint somit in erster Linie die Gegenwart von Luft die Verharzung zu bedingen.

Kocht man frisch verharzten $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester mit Ligroin aus, so erhält man eine farblose Lösung, während gelbliches Harz zurückbleibt. Beim Abdunsten des Ligroins hinterbleiben kleine wohlausgeprägte Kristalle, die aber nur teilweise wieder in Ligroin löslich sind, während amorphes, gelbliches Harz zurückbleibt.

Der verharzte $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester löst sich in wässeriger Natronlauge beim Erwärmen mit intensiv gelber Farbe auf. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure erhielt ich einen weißlichen Niederschlag, der sich nur teilweise in kochendem Wasser löste. Der in Lösung gehende Teil war unveränderte $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure, während der ungelöst bleibende $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure war.

Bei einer Verseifung des harzigen Esters mit Eisessig, Wasser und konzentrierter Schwefelsäure erhielt ich die $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure als ein grünlich gelbes Pulver zurück. Sie löste sich klar in kohlensaurem Natron und kochendem Wasser, wurde jedoch wieder gefärbt abgeschieden. Auch erhielt ich bei neuerlichem Esterifizieren der gefärbten $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure mit Phosphorpentachlorid und Holzgeist nach kurzer Zeit wieder das bekannte Harz. In dem verharzten Äther ist daher ein Teil des $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäureäthers noch in unverändertem Zustande vorhanden.

Der frisch bereitete Ester der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure, sofort mit Brom in der auf ein Dibromid und Tetrabromid berechneten Menge behandelt, lieferte ein nicht erstarrendes Harz, das sich auch aus Lösungsmitteln

wieder als solches abschied. Es blieb mir daher nichts anderes übrig, als die freie Säure zu bromieren.

$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäuredibromid.

Man verwandelt die Säure mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid und setzt Brom im geringen Überschusse hinzu, wobei Erwärmung eintritt. Nach dem Erkalten zersetzt man das Phosphoroxychlorid, bei zeitweiligem Abkühlen des Gefäßes mit Wasser, und nimmt nach dem Entfärben mit schwefliger Säure das gebromte Säurechlorid mit Äther auf, den man abdunsten läßt. Das Chlorid wird mit Ameisensäure vom spez. Gew. 1,20 vorsichtig erwärmt, wobei Salzsäure und Kohlenoxyd entweichen, die bromierte Säure aber zurückbleibt. Sie ist nach dem Umkristallisieren aus Eisessig rein.

So erhalten, bildet sie ein weißes Kristallpulver, welches in Wasser etwa im selben Verhältnisse löslich ist wie die nicht bromhaltige Säure.

0,181 g gaben, mit Kalk geglüht, 0,208 AgBr, entsprechend 48,79 Proz. Brom, berechnet 48,70 Proz.

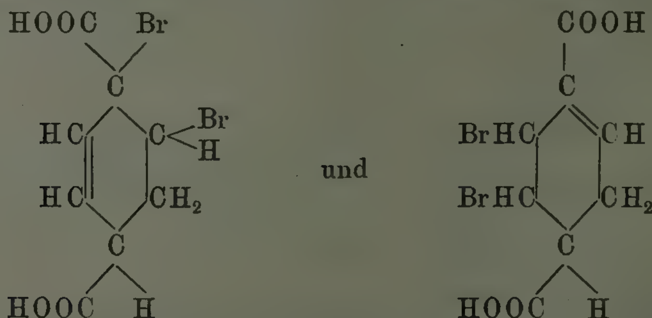
Von Reaktionen habe ich mit dem Körper die folgenden angestellt:

Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig blieb $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure zurück. Sie löste sich in kochendem Wasser und lieferte beim Einkochen mit Natronlauge und Ansäuern mit Schwefelsäure die sehr schwer lösliche $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure. Daraus erhellt, daß das Brom auch hier an benachbarten Kohlenstoffatomen saß und eine doppelte Bindung gesprengt worden war.

Mit alkoholischem Kali erwärmt, liefert das Dibromid Terephtalsäure. Der daraus erhaltene Dimethylester schmolz bei 140°, die Säure selbst war gegen Kaliumpermanganat beständig. Dieser Vorgang ist von theoretischem Interesse.

Das $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäuredibromid lieferte einen gelben, pechartigen Methyl- und einen weißen, harzigen Phenylester.

Meine vielen Versuche, auch ein Tetrabromid darzustellen, blieben ohne Erfolg. Es sind für die dibromierte Säure zwei Formen möglich:



Welche von beiden entstanden ist, oder ob beide zugleich, habe ich nicht erfahren können, da die angestellten Reaktionen darüber keinen

Aufschluß geben. Vielleicht könnte dies kristallographisch oder durch eine vorsichtige Oxydation des Natriumsalzes der bromierten Säure aufgeklärt werden.

$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsaures Baryum.

1 g reine $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure wurde in der nötigen Menge Barytwasser aufgelöst und durch Einleiten von Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt. Nach dem Filtrieren wurde noch längere Zeit Wasserstoffgas eingeleitet, wodurch etwas gebildeter doppeltkohlensaurer Baryt auch ausgefällt wurde. Nach nochmaligem Filtrieren ließ ich die Lösung über konzentrierter Schwefelsäure eindunsten und erhielt schöne Kristalle $+ 4\,H_2O$, die farblos sind, aber am Lichte schnell rötlich werden.

I. 0,267 g Substanz lieferten 0,165 $BaSO_4$, entsprechend 36,32 Proz. Ba.
II. 0,152 „ „ „ 0,095 $BaSO_4$, „ 36,71 „ Ba.

Berechnet für $C_8H_6O_4Ba + 4\,H_2O$ 36,53 Proz. Ba.

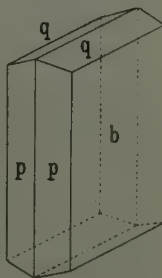
Herr Professor Dr. Haushofer beschreibt die Kristalle:

Kristallsystem: rhombisch.

$$a:b:c = 0{,}3191:1:0{,}3520.$$

Sehr kleine, farblose Kristalle der Kombination $\infty \breve{P} \infty\ (010) = b$, $\infty P\,(110) = p$, $\breve{P} \infty\ (011) = q$, tafelförmig durch Vorwalten der Fläche b, welche in charakteristischer Weise bei allen Kristallen konvex ausgebauscht, aber glatt und lebhaft glänzend erscheint.

Fig. 1.



	Gemessen	Berechnet
$p:p = (110)\ (1\bar{1}0) =$	* 144° 36′	—
$q:q = (011)\ (01\bar{1}) =$	* 141 12	—
$p:q = (110)\ (011) =$	95 46	95°48′

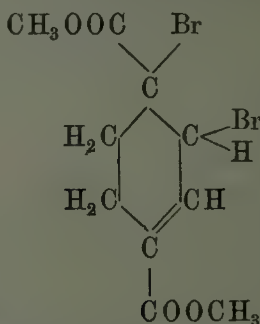
$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure.

Diese Säure, welche auch aus der $\alpha\alpha'$-Dibromhexahydroterephtalsäure mit alkoholischem Kali erhalten werden kann, stellte ich durch Behandlung des Δ^2-Tetrahydroterephtalsäuredibromides oder dessen Methylesters mit alkoholischem Kali dar. Das Dibromid der Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure wurde gewonnen, indem man die Säure mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelte und Brom zusetzte. Nach Behandlung mit Wasser und schwefliger Säure wurde das Chlorid in Äther aufgenommen und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels mit konzentrierter Ameisensäure auf dem Wasserbade zersetzt. Erwärmt man das Dibromid der Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure oder dessen Ester mit alkoholischem Kali, so erhält man $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure nebst beträchtlichen Mengen (oft 50 Proz.) Terephtalsäure. Die Bildung der letzteren kann beinahe ganz verhindert werden, wenn man eine zu

starke Erwärmung vermeidet. Als ich das Dibromid des Esters in 3 Tln. Alkohol löste und unter Kühlung nach und nach eine überschüssige Lösung von 1 Tl. Kalihydrat in 2 Tln. Methylalkohol zusetzte, konnte ich nach zwei Stunden eine bromfreie Säure ausfällen, die nur wenig von Terephtalsäure verunreinigt war. Eine derartige Bildung von Terephtalsäure wurde auch von Baeyer [1]) beobachtet.

Die Entfernung der Terephtalsäure geschieht am besten durch Verwandlung in das Barytsalz und Auskochen mit viel Wasser, da terephtalsaures Baryum fast unlöslich ist, während das Baryumsalz der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure sich in kochendem Wasser ziemlich löst. Auf Zusatz von Salzsäure zu der durch Eindampfen konzentrierten Lösung wird die Säure wieder abgeschieden.

$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäuredimethylesterdibromid.



Den Äther der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure stellte ich durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid, dann mit Methylalkohol dar. Ein Versuch, die Säure mit Methylalkohol und Salzsäure in den Dimethylester zu verwandeln, hatte ein negatives Resultat.

Behandelt man den Ester auf dieselbe Weise, wie bei den anderen Bromiden beschrieben worden ist, mit Brom, so addieren sich unter Erwärmung zwei Bromatome. Ich stellte diese Substanz zuerst im Sommer dar und erhielt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels jedesmal ein ziemlich dünnflüssiges Öl, das durch keine Mittel zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Dasselbe war durchsetzt von etwas auskristallisiertem Terephtalsäuredimethylester, der auf dem Tonscherben leicht von dem öligen Bromid getrennt werden konnte. Der umkristallisierte Terephtalsäuredimethylester zeigte den bekannten Schmelzpunkt 140°. Das aus dem Tonscherben mit Äther wieder herausgezogene Öl blieb $5^1/_2$ Monate lang flüssig, bis es bei Winterkälte plötzlich erstarrte und prächtig kristallisierte. Es ist in 1 bis 2 Tln. Äther löslich, auch sehr leicht in Alkohol und Ligroin. Aus Methylalkohol erhielt ich nach dem Abdunsten über Schwefelsäure prächtige, dünne Quadratcentimeter große, meist zu mehreren zusammengestellte, farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 64°.

[1]) Lieb. Ann. 245, 145.

Herr Professor Dr. Haushofer beschreibt die Kristalle aus Ligroin:

„Farblose, tafelförmige Kristalle, welche nach ihrem Bau und ihren optischen Eigenschaften dem monoklinen System angehören. Die mangelhafte Ausbildung der Randflächen gestattete nicht die Zahl von Messungen, welche für die Feststellung der morphologischen Elemente nötig ist. Charakteristisch für die Substanz ist der Umstand, daß auf den breiten Tafelflächen im konvergenten polarisierten Lichte das Interferenzbild einer optischen Achse zur Erscheinung kommt."

0,1653 g Substanz, mit Kalk geglüht, ergaben 0,1725 g Bromsilber, entsprechend 44,40 Proz. Brom, berechnet 44,60 Proz.

Mit alkoholischem Kali versetzt und auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, gibt der Ester Terephtalsäure. Es waren daher 2 Mol. Bromwasserstoff abgespalten worden. Dies ist der zweite Fall einer nicht normalen Terephtalsäurebildung, vgl. die Einleitung. Mit Eisessig und Zinkstaub lieferte die Substanz große Nadeln, die in Öl eingebettet lagen. Sie schmolzen nach dem Umkristallisieren bei 85° und wurden dadurch als $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester identifiziert. Gleichzeitig hatte ich über 50 Proz. Öl bekommen, das als Dimethylester der Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure erkannt wurde. Es ist daher anzunehmen, daß der Zinkstaub reduzierend auf den Dimethylester einwirkt. Um dies zu ermitteln, löste ich $^1/_2$ g desselben in Eisessig auf und fügte Zinkstaub in kleinen Mengen hinzu. Es trat sofortige Erwärmung ein. Als diese nachließ, erwärmte ich noch eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade, neutralisierte mit festem kohlensaurem Natron und erhielt nach dem Ausäthern, Waschen, Trocknen und Verdunsten des Äthers ein von wenigen Kristallen durchsetztes öliges Produkt, welches im Kältegemisch erstarrte und, herausgenommen, schnell wieder schmolz. Der gebildete Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäuredimethylester betrug etwa 80 bis 90 Proz. des reduzierten $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäuredimethylesters.

Sehr bemerkenswert ist es, daß es mir nicht gelang, ein Tetrabromid oder einen Lactonester darzustellen, trotzdem ich es an den nötigen Versuchen nicht fehlen ließ. Als ich das Dibromid direkt in Brom löste und mehrere Tage lang stehen ließ, blieb mir nach dem Verdunsten desselben doch wiederum nur das Dibromid übrig. Beim Erwärmen desselben mit Brom im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade fand ich beim Öffnen, daß Zersetzung eingetreten war und ich untersuchte deshalb nicht weiter. Es ist mir auch nicht gelungen, jenen schwerlöslichen Körper zu erhalten, den Bayer[1]) durch Zusatz von Brom zu einer Lösung von $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester in Chloroform erhalten hat. Die ebendaselbst erwähnte schmierige Substanz wird wohl das Dibromid des Esters gewesen sein.

[1]) Lieb. Ann. **251**, 304.

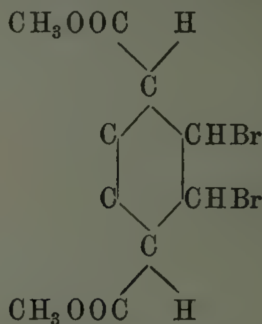
$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäurediphenylester.

Der Diphenylester, durch Einwirkung von Phenol auf das Chlorid der Säure gewonnen, ist ein schöner, bei 175° schmelzender Körper, der beim langsamen Erkalten aus Methylalkohol in ansehnlich großen Nadeln anschießt. Er löst sich schwer in Alkohol, Äther, Ligroin und Chloroform, leichter jedoch in kochendem Alkohol auf.

0,1865 g lieferten 0,5115 Kohlensäure und 0,0845 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	75	74,79
H	5	5,03
O	20	20,18

$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäuredimethylesterdihydrobromid.



Baeyer hat das Dihydrobromid der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure [1]) dargestellt und dasselbe als identisch befunden mit den Dibromiden der Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure. Da der Ester dieser dihydrobromierten Säure nicht dargestellt wurde, so unternahm ich nachträglich dies zu tun. Ich bewirkte die Anlagerung von Bromwasserstoff an die $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure, wie Baeyer dies angegeben hat und esterifizierte die so erhaltene Säure mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol.

Da der so erhaltene Ester ein Öl war, löste ich denselben in Methylalkohol auf und leitete gasförmige Salzsäure hinein. Nach 12stündigem Stehenlassen konnte die bei 171° schmelzende Modifikation daraus isoliert werden. Die Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig führte auch zu dem erwarteten Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 3°, während auf Zusatz von alkoholischem Kali wiederum $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure zurückgebildet wurde, deren Methylester den Schmelzpunkt 85° zeigte. Es war Verseifung und gleichzeitige Bromwasserstoffabspaltung eingetreten.

Baryumsalz der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure.

Behandelt man die $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure mit Barytwasser, wie beim Baryumsalz der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure angegeben ist, so erhält man das Baryumsalz zunächst als ein kristallinisches Pulver, das in kaltem

[1]) Lieb. Ann. 251, 304.

Wasser schwer, in heißem aber ziemlich löslich ist. Beim Abdunsten über konzentrierter Schwefelsäure schossen sehr schöne, große Kristalle an.

Herr Prof. Dr. Haushofer, der dieselben gemessen hat, fand dieselben merkwürdigerweise als kristallographisch „identisch" mit den Kristallen des Baryumsalzes der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure. Er schreibt mir darüber:

„Baryumsalz der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure.

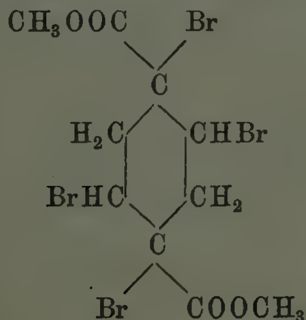
Dieses Salz stimmt, wie ich schon bei meiner ersten Untersuchung angenommen hatte und wie sich nunmehr bei exakter Prüfung ergeben hat, nicht bloß in den Winkeln und in den optischen Eigenschaften, sondern auch in der höchst charakteristischen Wölbung der Fläche (010) mit dem zuerst gemessenen Baryumsalz der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure so genau überein, daß ich unbedingt bei meiner ersten Angabe beharren muß: Die beiden mir vorgelegten Baryumsalze sind — krystallographisch genommen — identisch."

Da nun der Einwand möglich war, es könne eine Umlagerung eingetreten sein, so löste ich die Kristalle in heißem Wasser und fällte mit Salzsäure die freie Säure aus. Die eine Säure lieferte nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen, mit Phosphorpentachlorid und dann mit Methylalkohol behandelt, den bei 85° schmelzenden Dimethylester der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure, während die andere Säure, ebenso behandelt, einen Dimethylester lieferte, der jedesmal beim Auflösen in Ligroin einen Teil ungelöst zurückließ, ein Verhalten, das mir wohlbekannt war und den Dimethylester der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure sehr charakterisiert. Damit ist direkt der Nachweis geführt, daß keine Umlagerung stattgefunden hat, obgleich die Kristalle als solche gar keine Verschiedenheiten erkennen lassen. Der einzige äußerlich wahrnehmbare Unterschied besteht darin, daß die Kristalle des Baryumsalzes der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure sich am Lichte schön rosenrot färben, während diejenigen der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure unverändert, d. h. farblos bleiben.

Eine Baryumbestimmung ergab, daß das Salz 4 Mol. Kristallwasser enthält.

0,2415 g Substanz gaben 0,1505 Baryumsulfat, entsprechend 36,64 Proz. Ba, berechnet für $C_8H_6O_4Ba + 4\,H_2O$ 36,53 Ba.

$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäuredimethylestertetrabromid,



Baeyer legt bekanntlich dem Tribromlactonester der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure[1]) ein Tetrabromid zugrunde, das durch Abspaltung von Brommethyl in ein γ-Lacton übergeht, wofür ja auch das Verhalten dieses Tribromlactonesters spricht. Um dieses Tetrabromid zu fassen, stellte ich mir reine $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure nach der von Baeyer[2]) gegebenen Vorschrift dar, esterifizierte sie mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol und behandelte den reinen Ester unter jedesmal veränderten Bedingungen mit Brom. Bei den vielen Versuchen, die ich mit kleinen Mengen ausführte, war ich einmal so glücklich, einen von dem Tribromlactonester verschiedenen Körper zu erhalten. Er ist viel leichter als ersterer löslich in den verschiedenen Lösungsmitteln und kristallisiert in glashellen, schönen Kristallen, deren Schmelzpunkt bei 150,5^0 gefunden wurde, demnach fast 40^0 niedriger als der des erwähnten Tribromlactonesters. Bei den Brombestimmungen fand ich stets 1 Proz. Brom zu wenig, was davon herrühren mag, daß etwas gebildeter Lactonester mitkristallisiert. Danach würde auch der Schmelzpunkt des reinen Tetrabromides bei etwa 149^0 zu suchen sein.

0,198 g lieferten, mit Kalk geglüht, 0,2835 Bromsilber, entsprechend 60,92 Proz. Brom.

0,1977 g lieferten ebenso 0,2833 Bromsilber, entsprechend 60,95 Proz. Brom.

Berechnet für Tetrabromid 62,18 Proz. Brom.

Herr Dr. Muthmann, der die prächtigen Kristalle gemessen hat, berichtet darüber:

„Kristalle aus Holzgeist.

Kristallsystem: monosymmetrisch.

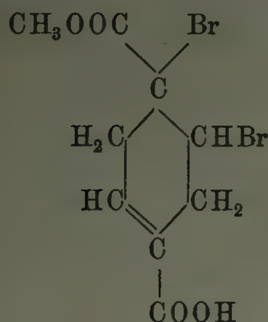
$$a:b:c = 1{,}2356:1:0{,}9170;\ \beta = 81^0\,54'.$$

Beobachtete Formen: (110) ∞P, (100) $\infty \bar{P} \infty$, (101) $- \bar{P} \infty$, (001) $0 P$, ($\bar{1}$01) $+ \bar{P} \infty$, (121) $- 2 P 2$, ($\bar{1}$21) $+ 2 P 2$. Prisma, vorderes Hemidoma und hintere Hemipyramide meistens vorherrschend."

Es war mir wegen Mangel an Substanz nicht möglich, alle nötigen Reaktionen auszuführen. Als das Tetrabromid mit Eisessig, Wasser und konzentrierter Schwefelsäure[3]) 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde, um die entsprechende freie Tetrabromsäure zu gewinnen, trat keinerlei Verseifung desselben ein, sondern der Körper blieb unverändert, ein Verhalten, das auch das Tetrabromid der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure zeigt. Das Dibromid des $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäuredimethylesters liefert jedoch, mit obengenanntem Gemenge erhitzt, das Dibromid der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtaläthersäure[4]):

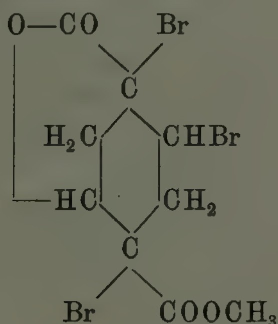
---

[1]) Lieb. Ann. 245, 158. — [2]) Lieb. Ann. 245, 143. — [3]) Lieb. Ann. 245, 142. — [4]) Lieb. Ann. 245, 154.



und die Verseifung muß deshalb an jener Carboxylgruppe vorgegangen sein, die dem Brom nicht benachbart war. Der Äthersäure ist daher vorstehende Formel zu geben.

Aus den Angaben der zweiten Abhandlung [1]) über die Konstitution der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure, welche in der ersten Abhandlung [2]) irrtümlich für die $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure gehalten wurde, ergibt sich für den Tribromlactonäther folgende Konstitution:



$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäurediphenylester.

Zur Darstellung dieses Esters läßt man das Säurechlorid auf Phenol in der Wärme einwirken, wie dies bei $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäurediphenylester angegeben ist. Es sind sehr kleine, schwer lösliche Schüppchen, die sich beim Erkalten einer heißen methylalkoholischen Lösung abscheiden. Schmelzpunkt 191⁰.

Zur Lösung braucht der Ester etwa 250 bis 300 Tle. siedenden Alkohol und scheidet sich daraus beim Erkalten so vollständig ab, daß nur Spuren desselben gelöst bleiben. Etwas leichter ist der Diphenylester in Chloroform löslich.

0,157 g gaben 0,4305 Kohlensäure und 0,0750 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	75	74,78
H	5	5,3
O	20	19,92

[1]) Lieb. Ann. 251, 272. — [2]) Lieb. Ann. 245, 142.

Baryumsalz der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure.

Das Baryumsalz dieser Säure fällt nach wenigen Sekunden als ein sehr schwer lösliches, weißes Pulver aus, wenn die Lösung ihres Ammoniumsalzes mit derjenigen von Chlorbaryum gemischt wird. Gießt man in ein Becherglas konzentrierte Chlorbaryumlösung und schichtet darüber eine verdünnte Lösung des Ammoniumsalzes der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure mit der Vorsicht, daß beide Flüssigkeiten sich nicht mischen, so findet man am anderen Tage in der Nähe der Berührungsschicht einige Millimeter lange, federförmig zerteilte Kristalle.

Eine Bestimmung des Baryumgehaltes ergab einen Gehalt des Salzes von 4 Mol. Kristallwasser analog den Baryumsalzen der $\Delta^{1,3}$- und $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure.

0,2457 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,1519 schwefelsauren Baryt, entsprechend 36,35 Proz. Baryum, berechnet für $C_8H_6O_4Ba + 4\,H_2O$ 36,53 Proz. Baryum.

Durch Abdunsten einer beträchtlichen Menge der gesättigten Lösung dieses Baryumsalzes gelang es, meßbare Kristalle zu erhalten. Dieselben erwiesen sich kristallographisch „identisch“ mit den Kristallen des Baryumsalzes der $\Delta^{1,5}$- und $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure.

Herr Prof. Dr. Haushofer, der dieselben gemessen hat, sagt darüber:

„Die Kristalle des $\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsauren Baryums stimmen in der Form unter sich und mit der Beschreibung des Baryumsalzes der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure vollständig überein.“

Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäurediphenylester.

Er entsteht durch Verwandlung von Δ^{1}-Tetrahydrosäure in das Chlorid unter Vermeidung eines Überschusses von Phosphorpentachlorid und Erwärmen desselben mit der berechneten Menge Phenol auf dem Wasserbade. Nach Beendigung der Reaktion und Zersetzen des Phosphoroxychlorides mit Wasser wird der Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäurediphenylester mehrmals mit kalter, höchstens 1 proz. Natronlauge gewaschen, um einen Überschuß des Phenols zu entfernen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigt der Ester den Schmelzpunkt 145° und ist dann rein. Er löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin nur mäßig in der Kälte auf, leicht aber beim Erwärmen.

Herr Dr. Muthmann beschreibt die Kristalle aus Alkohol:

„Kristallsystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 2{,}8244:1:2{,}4702;\quad \beta = 82^0\,33'.$$

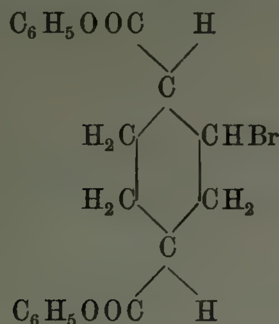
Formen: (100) $\infty \bar{P} \infty$, (001) $0\,P$, (110) $\infty\,P$, $(\bar{1}01) + \bar{P}\infty$, (210) $\infty \bar{P}\,2$.

Zwei Typen, Tafeln nach dem Orthopinakoid oder der Basis. (001) ist sehr oft einseitig gekrümmt, was auf Hemimorphie schließen läßt.“

0,1235 g lieferten 0,337 Kohlensäure und 0,0645 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	74,53	74,42
H	5,59	5,72
O	19,88	19,86

Δ^1-Tetrahydroterephtalsäurediphenylesterhydrobromid,



Freies Δ^1-Tetrahydroterephtalsäurehydrobromid, welches ich mir nach der von Baeyer[1]) gegebenen Vorschrift hergestellt hatte, wurde mit Phosphorpentachlorid und kristallisiertem Phenol in den Diphenylester übergeführt, mit destilliertem Wasser gewaschen und zur Reinigung aus Holzgeist umkristallisiert. Schmelzpunkt 127°.

0,1817 g lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0,0840 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	19,79	19,67

Das Hydrobromid der Δ^1-Tetrahydrosäure ist identisch mit dem Hydrobromid der Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure.

Aus Alkohol ließen sich meßbare Kristalle erzielen, von denen Herr Dr. Muthmann sagt:

„Kristallsystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 0,37093:1:0,48370;\ \beta = 72^0\,31'.$$

Beobachtete Formen: (010) $\infty \mathcal{P} \infty$, (110) ∞P, (011) $\mathcal{P} \infty$.

Tafeln nach der Symmetrieebene.

Die Auslöschungsrichtung auf der Symmetrieebene bildet mit Kante (110):(110) einen Winkel von circa 43°."

Baryumsalze der Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure.

Es ist bereits ein Baryumsalz der Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure von Baeyer[2]) beschrieben worden, das aber nicht analysiert wurde. Da nun in der Kälte ein anderes Salz entsteht, so unternahm ich es, auch

[1]) Lieb. Ann. **245**, 165. — [2]) Lieb. Ann. **245**, 161.

das erste zu untersuchen. Beide haben ein ganz verschiedenes Aussehen. Die durch Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltenen Kristalle haben $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser:

0,1899 g gaben 0,1328 $BaSO_4$, entsprechend 41,11 Proz. Baryum.
0,2827 g lufttrocken gaben, bei 140° bis zum konstanten Gewichte getrocknet, 0,023 Wasser und 0,198 Baryumsulfat, entsprechend 8,13 Proz. Wasser und 41,03 Proz. Baryum.
Berechnet für $C_8H_8O_4Ba + 1^1/_2 H_2O$ 41,26 Proz. Baryum.

Das kalt bereitete und über Schwefelsäure eingetrocknete Salz enthält $3^1/_2$ Kristallwasser.

1. 0,1827 g gaben 0,1152 Baryumsulfat, entsprechend 37,07 Proz. Ba.
2. 0,2237 g lieferten 0,1422 Baryumsulfat, entsprechend 37,33 Proz. Ba.

Berechnet für $C_8H_8O_4Ba + 3^1/_2 H_2O$ 37,22 Proz. Ba.

Herr Dr. Muthmann, der die in der Kälte erzeugten Kristalle gemessen hat, hält dieselben für kristallographisch identisch mit dem Baryumsalz der $\Delta^{1,5}$- und $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure. Er sagt darüber:

„Die drei gemessenen Baryumsalze stehen sich in bezug auf Kristallform so nahe, daß sie isomorph genannt werden können.

Kristallsystem: Monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1,11:1:3,17; \quad \beta = \text{circa } 90^0.$$

Formen (101), ($\bar{1}$01) und (011). Da die Winkelunterschiede nur klein und die mir vorliegenden Kristalle zu einer sehr genauen Messung nicht geeignet waren, so kann ich nur approximative Werte für die Hauptwinkel geben.

(101) : (101)	circa $141^1/_2{}^0$
(011) : (0$\bar{1}$1)	„ 145^0
(101) : (011)	„ $84^1/_4{}^0$

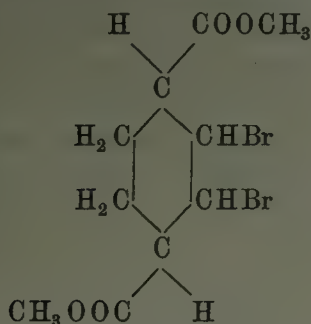
In ihrer Form stehen also die Kristalle dem rhombischen System sehr nahe.“

Das in der Kälte bereitete Baryumsalz ist ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich. Beim Eindunsten einer wässerigen Lösung scheidet es sich meist in großen Kristallaggregaten ab. An der Luft liegen gelassen, schneller über Schwefelsäure, verwittert es zu einem schneeweißen, feinen Kristallpulver.

Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure.

Die Reduktion der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure wurde nach Baeyers Vorschrift ausgeführt, wobei nur zu bemerken ist, daß die Reaktion schneller verläuft, wenn man nicht zu stark abkühlt. Die Ausbeute an cistrans- und cis-Tetrahydroterephtalsäure betrug 97 bis 98 Proz. der angewandten $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure. Die Trennung der beiden Formen geschah durch Umkristallisieren aus Wasser.

$\Delta^{2\text{-cistrans}}$-Tetrahydroterephtalsäuredimethylesterdibromid,



Dieses Bromid wird dargestellt, indem man den bei 3⁰ schmelzenden Δ^2-Tetrahydroterephtalsäuredimethylester, welcher leicht durch Behandlung der Säure mit Holzgeist und Salzsäure erhalten werden kann, in Chloroform gelöst, mit überschüssigem Brom behandelt, wie schon bei den Bromiden des $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäureesters beschrieben worden ist. Merkwürdigerweise gelingt es, die ganze Anzahl der möglichen geometrisch isomeren Dibromide darzustellen — nämlich drei —, die sowohl in Kristallform als auch im Schmelzpunkte voneinander große Unterschiede zeigten, deren Brombestimmung und sonstige Reaktionen aber beweisen, daß sie alle Dibromide desselben Säureesters sind.

Erstes Bromid.

Hat man die ätherische Lösung mit schwefliger Säure entfärbt und mit kohlensaurem Natron gewaschen, so gießt man das gleiche Volumen Ligroin hinzu und trocknet das trübe gewordene Gemenge mit Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium. Nach dem Filtrieren und Abdunsten hinterbleibt eine von Kristallen durchsetzte halbfeste Masse. Man löst dieselbe in wenig heißem Methylalkohol auf und läßt langsam erkalten. Es scheiden sich dabei schöne, lange, spitze Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig Methylalkohol bei 171⁰ schmelzen. Die Nadeln vom gleichen Schmelzpunkte entstehen auch, wenn man den aus dem Silbersalz und Jodmethyl erhaltenen Δ^2-Tetrahydrosäuredimethylester bromiert.

0,101 g Substanz ergaben 0,106 Bromsilber, entsprechend 44,63 Proz. Brom, berechnet 44,61.

Die Kristalle sind löslich in Methylalkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Ligroin.

Zweites Bromid.

Läßt man die methylalkoholischen Mutterlaugen der ersten Modifikation bei niedriger Temperatur sehr vorsichtig und langsam verdunsten, so erhält man die zweite Modifikation als 2 bis 3 mm große, wasserhelle Kristalle, die, durch Umkristallisieren gereinigt, bei 51⁰ schmelzen.

0,2115 g gaben 0,2215 Bromsilber, entsprechend 44,56 Proz. Brom, berechnet 44,61.

Diese Kristalle sind viel leichter löslich als die erste Modifikation und lösen sich sehr leicht in wenig Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform, Ligroin usw.

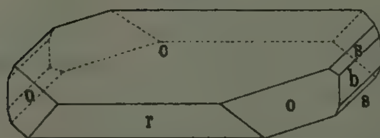
Herr Prof. Dr. Haushofer teilt mir über die aus Ligroin gezüchteten Kristalle mit:

„Δ^2-Tetrahydroterephtalsäuredimethylesterdibromid.
Schmelzpunkt 51°.
Kristallsystem: monoklinisch.

$$a:b:c = 1{,}4638:1:1{,}9222;\quad \beta = 80^0\,52'.$$

Farblose Kristalle der Kombination $0P$ (001) $= c$, $\bar{P}\infty$ ($\bar{1}01$) $= r$, $-P$ (111) $= o$, $\infty\bar{P}\infty$ (010) $= b$, dazu bisweilen Andeutungen des primären Klinodomas $\bar{P}\infty$ (011) $= s$, dieses, sowie das Klinopinakoid b nur verkümmert, rauh und schlecht zu messen. Die Kristalle erscheinen entweder tafelförmig durch Vorwalten von $0P$, oder von prismatischem Habitus, wenn die Flächen c und r im Gleichgewichte entwickelt sind.

Fig. 2.



	Gemessen	Berechnet	
(111) : ($1\bar{1}1$) =	86° 6′	—	(klinodiagonale Polkante der Pyramide)
(111) : (001) =	117 45	—	
(001) : ($\bar{1}01$) =	121 25	—	
(001) : (011) =	115 approx.	117° 37′	

Die kristallographischen Formen der Substanz geben keinen bestimmten Anhaltspunkt für die Annahme zirkularpolarisierender Eigenschaften derselben.

Drittes Bromid.

Wird erhalten, wenn man frisch bereitetes Dibromid (Öl + Kristalle) in dem gleichen bis doppelten Volumen Aceton löst und stark abkühlt. Alsbald scheidet sich eine kristallinische, weiße Masse ab, die man auf dem Tonscherben trocknet. Schmelzpunkt 94°.

0,1195 g gaben nach dem Glühen mit Kalk 0,125 Bromsilber, entsprechend 44,5 Proz. Brom, berechnet 44,61.

Durch langsames Verdunsten konnte ich aus Methylalkohol oder Aceton große, würfelähnliche Kristallkonglomerate erzeugen, die aber zum Messen ungeeignet waren. In bezug auf Löslichkeit in den angeführten Lösungsmitteln steht dieser Körper ungefähr in der Mitte zwischen dem bei 51° und 171° schmelzenden Dibromid.

Während ich bei Anwendung eines mit Holzgeist und Salzsäure dargestellten Esters nur diese drei Modifikationen erhalten konnte, entsteht aus dem mit Hilfe von Phosphorpentachlorid bereiteten ein öliges

Bromid, das nach einigen Tagen kristallinisch wird. Man kann dann deutliche, kleine, glashelle Kriställchen erkennen, die einen sehr niedrigen Schmelzpunkt haben, da sie, auf etwa 20° erwärmt, wieder verschwinden. Das Öl ist in jedem Verhältnisse in Äther löslich und braucht auch sehr wenig von den anderen Lösungsmitteln, um sich aufzulösen. Wegen dieser sehr großen Löslichkeit, und weil sich die kleinen Kristalle ebenso schnell lösten wie die Schmiere, konnte ich nichts daraus isolieren und muß es daher dahingestellt sein lassen, ob hier nur ein verunreinigtes Gemisch obiger Dibromide oder ein von der Theorie nicht vorhergesehenes viertes Dibromid vorliegt.

Aus den langsam verdunstenden Lösungsmitteln blieb mir immer nur Öl übrig. Das Öl hat aber mit den drei vorbeschriebenen Isomeren alle Reaktionen gemeinsam:

1. gaben alle vier Dibromide, mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, den bei 3° schmelzenden Δ^2-Tetrahydroterephtalsäuredimethylester zurück. Es stehen demnach in allen Modifikationen die Bromatome nur an benachbarten Kohlenstoffatomen und es ist das verschiedene Verhalten der Modifikationen nur der verschiedenen Stellung der Bromatome zuzuschreiben;

2. gaben alle vier Dibromide, mit alkoholischem Kali behandelt, jedesmal $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure und Terephtalsäure. Verwandelte ich das Gemenge in die Dimethylester, so konnte ich daraus $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester vom Schmelzpunkte 85° und Terephtalsäuredimethylester vom Schmelzpunkte 140° isolieren. Die merkwürdige Erscheinung der Bildung von Terephtalsäure ist bei der Darstellung von $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure besprochen worden, und was dort gesagt ist, gilt auch hier.

$\Delta^{2\text{-cistrans}}$-Tetrahydroterephtalsäurediphenylester.

cistrans-Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure wurde mit Phosphorpentachlorid und Phenol in den Diphenylester verwandelt. Nach dem Umkristallisieren zeigte es sich, daß verschiedene Phenylester gebildet waren, und man konnte gleich zwei unterscheiden. Um eine Trennung zu ermöglichen, löste ich die Kristalle in wenig Benzol und gab bis zur beginnenden Trübung Ligroin hinzu. Nach wenigen Minuten schon setzten sich etwa 1 qcm große, farblose Tafeln an, die sich meist zu großen Drusen vereinigten. Zwischen diesen fand ich etwa gerade soviel an Gewicht kleine, sternförmig zerteilte, harte Warzen. Die Tafeln schmolzen nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 107°, die Warzen bei 130°. Beide Modifikationen mußten mechanisch getrennt werden.

Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Ergebnisse:

I. Tafeln vom Schmelzpunkte 107°.

II. Sternförmige Warzen vom Schmelzpunkte 130°.

I. 0,294 g lieferten 0,8025 Kohlensäure und 0,152 Wasser.
II. 0,1377 „ „ 0,3755 „ „ 0,0728 „

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	74,53	74,44	74,36
H	5,59	5,72	5,87
O	19,88	19,84	19,77

Beide Diphenylester sind leicht löslich in Benzol, Äther und Aceton, schwer löslich in Ligroin.

Die bei 130⁰ schmelzenden Warzen wurden stets gelblich gefärbt erhalten. Ich kristallisierte sie sehr oft um und erhielt schließlich aus Essigäther ausgeprägte, zu zwei aneinander hängende, mattgelbliche bis farblose Kristalle.

Als ich diese Kristalle auf ihren Schmelzpunkt prüfte, fand ich, daß ein großer Teil bei 140⁰, der Rest aber bei 170⁰ schmolz. Ein anderer Teil, den ich aus Methylalkohol des öfteren umkristallisiert hatte, ließ zweierlei Formen erkennen, die beide in farblosen Aggregaten auftraten, die eine als Blättchen, die andere als zusammenhängende, harte, würfelähnliche Kristalle. Erstere schmolzen bei 104⁰, letztere zwischen 125 und 129⁰.

Das, was mir beim Auseinanderlesen der beiden Modifikationen des Diphenylesters (107⁰ und 130⁰) übrig blieb, wurde des öfteren umkristallisiert, um das Auslesen wieder zu ermöglichen. Als ich hierbei Aceton als Lösungsmittel anwendete, entdeckte ich neue, würfelartige, wasserhelle Kristalle, die ich aber nur in geringer Menge erhielt. Diese schmelzen bei 103⁰ und sind von den bei 107 und 130⁰ schmelzenden Modifikationen in Kristallform und äußerem Ansehen total verschieden. Das Verbrennungsergebnis stimmt am besten auf einen Phenylester mit 3 Mol. Kristallaceton. Leider hatte ich keine Substanz mehr, um eine zweite Verbrennung auszuführen.

0,0651 g lieferten 0,1693 Kohlensäure und 0,0469 Wasser.

	Berechnet für $C_8H_8O_4(C_6H_5)_2 + 3\,C_3H_6O$	Gefunden
C	70,16	70,09
H	7,28	7,83
O	22,56	22,08

Herr Prof. Dr. Haushofer, der die Kristalle gemessen hat, erlaubt mir, darüber folgendes zu veröffentlichen:

„Δ^2-Tetrahydroterephtalsäurediphenylester. Schmelzpunkt 103⁰.

Kristallsystem: rhombisch.

$$a:b:c = 0,7750:1:4,8721.$$

Kleine, blaßgelbliche Kristalle der Kombination $0P$; $P = (001)(111)$, durch Vorwalten der basischen Fläche tafelförmig.

	Gemessen	Berechnet	
$(111):(11\bar{1})$ =	*165° 40′	—	(Basiskante)
$(111):(1\bar{1}1)$ =	*105 8	—	(brachydiagonale Polkante)
$(111):(\bar{1}11)$ —	77 10	76° 42′	(makrodiagonale Polkante).“

Da das Vorhandensein einer rechts- und einer linksdrehenden Säure nicht ausgeschlossen war, stellte ich das Cinchoninsalz der Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure dar, indem ich berechnete Mengen von Cinchonin und Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure, in Wasser gelöst, auf dem Wasserbade digerierte. Ich erhielt dasselbe als eine amorphe, weiße Masse, die in heißem Wasser löslich war, aber weder aus Chloroform, Methylalkohol, Äthylalkohol noch aus Aceton, Essigäther, Ligroin und Äther kristallisierte.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, daß der Phenylester der Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure wahrscheinlich bei 107° schmilzt und daß die bei der ersten Kristallisation erhaltene, bei 130° schmelzende Portion vermutlich ein Gemenge der Phenylester der Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure und der Terephtalsäure ist, die der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure ihren Ursprung verdanken; doch ist dieser Punkt erst durch eine genaue Untersuchung festzustellen.

Hydrojodid der fumaroiden Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure.

$^1/_2$ g Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure wurde mit 4 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 im zugeschmolzenen Rohr zehn Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten dampfte ich den Inhalt des Rohres auf dem Wasserbade zur Trockne ab, löste den Rückstand in kohlensaurem Natron und setzte so lange Kaliumpermanganat hinzu, bis dessen Farbe deutlich sichtbar blieb. Nach Entfärbung mit schwefliger Säure schied sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine weiße Säure ab, die, mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol esterifiziert, einen bei 71° schmelzenden Methylester lieferte. Die erhaltene Säure kennzeichnete sich dadurch als Hexahydroterephtalsäure.

3,5 g Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure wurden sodann mit 8 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) in ein Rohr eingeschmolzen, mehrere Tage bei öfterem Schütteln stehen gelassen, alsdann in ein siedendes Wasserbad gelegt, die Flamme ausgedreht und langsam erkalten gelassen. Nach dem Öffnen des Rohres wurde der auf dem Wasserbade vorher zur Trockne verdampfte Inhalt desselben in kohlensaurem Natron gelöst, mit übermangansaurem Kali behandelt, mit schwefliger Säure entfärbt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Sofort schied sich ein reichlicher, weißer Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen 3 g wog, sich leicht in heißem Wasser und Alkohol löste und nach Zusatz von einem Tropfen Silbernitrat dicke Wolken von Jodsilber ausschied. Beim langsamen Erkalten einer alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure in schönen, farblosen Kriställchen ab.

0,2565 g Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0,2027 Jodsilber, entsprechend 42,74 Proz. Jod, berechnet 42,62.

Bei längerem Erwärmen der Säure mit Wasser macht sich eine Jodausscheidung bemerkbar. Es gelang nicht, mit Holzgeist und Salzsäure einen Methylester darzustellen, da Jodausscheidung stattfand und das Produkt sich als jodfrei erwies. Dieser Vorgang bleibt noch aufzuklären.

Dibenzylester der fumaroiden Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure.

Der Ester konnte durch Übergießen der Säure mit Benzylalkohol und Einleiten von Salzsäuregas nicht erhalten werden, da Benzylalkohol verhältnismäßig nur wenig Salzsäuregas auflöst. Leicht wird der Äther gebildet durch Erwärmen des Silbersalzes der Säure mit Benzylchlorid auf dem Wasserbade. Die Reaktion war in etwa einer halben Stunde beendigt. Die Masse wird mit Äther ausgezogen, den man nach dem Filtrieren abdunsten läßt. Dabei hinterbleibt ein farbloses Öl, das, einige Tage hindurch einer Winterkälte von etwa — 10° ausgesetzt, zu ungefähr ein Sechstel kristallisierte und nach dem Auflösen und Abdunsten aus Alkohol in prächtigen Kristalldrusen anschoß. Zweimal umkristallisiert, zeigten die Kristalle den Schmelzpunkt 48°.

Diphenylester der fumaroiden Hexahydroterephtalsäure.

Er wird ebenso wie alle vorher beschriebenen Diphenylester dargestellt, ist aber wegen seiner großen Kristallisationsfähigkeit der prächtigste von ihnen: sehr schöne, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 151°, die sich schwer in Ligroin, Äther und Alkohol lösen. Über die aus Aceton erhaltenen Kristalle teilt Herr Dr. Muthmann nachstehendes mit:

„Kristallsystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 0{,}48619:1:0{,}35093;\ \beta = 75^\circ 6'.$$

Beobachtete Formen: (010) $\infty P\!\!\!/ \infty$, (110) ∞P, (011) $P\!\!\!/ \infty$.

Meist prismatisch, seltener Tafeln nach dem Klinopinakoid."

0,1480 g gaben 0,4015 Kohlensäure und 0,083 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	74,07	73,98
H	6,14	6,24
O	19,79	19,78

Terephtalsäurediphenylester.

Nach der schon öfter beschriebenen Methode dargestellt, wird dieser Ester als ein sehr schwer löslicher Körper erhalten, der, in viel Methylalkohol in der Wärme gelöst, sich beim Erkalten in dünnen, farblosen, stark glänzenden Blättchen ausschied und, dreimal umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 194° zeigte, statt 191°, wie bisher

angenommen wurde. Die Ausbeute bei der Darstellung aller dieser Phenylester war eine äußerst schlechte und nie mehr als höchstens 40 Proz. der theoretischen Ausbeute, in diesem Falle wurden sogar nur 12 Proz. erhalten. Es entstehen nebenbei Phenylester der Phosphorsäure und sonstige flüssige oder halbflüssige Produkte, die die Ausbeute beeinträchtigen. Dieselbe ist bei den Hydroterephtalsäuren stets viel besser als bei der Terephtalsäure selbst, da das Chlorid der letzteren schwieriger auf Phenol einzuwirken scheint als die der ersteren.

Da von mir alle Phenylester der Hydroterephtalsäuren mit Ausnahme der maleïnoiden dargestellt worden sind, so habe ich sie nachstehend zu einer Tabelle zusammengestellt, woraus ersichtlich ist, daß sie etwa um 80 bis 100⁰ höher schmelzen als die entsprechenden Dimethylester.

	Diphenylester	Dimethylester
Terephtalsäure	194^0	140^0
$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure	146	77
$\Delta^{1,3}$- „	175	85
$\Delta^{1,4}$- „	191	130
Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure	145	39
Δ^{2}- „	107	3
Hexahydroterephtalsäure	151	71

Um die Konstitution der Δ^1- und Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure des weiteren zu bestätigen, unternahm ich es, diese Säuren mit Kaliumpermanganat zu oxydieren. Dabei stellte sich heraus, daß die Oxydationsprodukte beider Säuren in vielen Punkten voneinander verschieden waren, indem die Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure Bernsteinsäure, die Δ^1-Säure Oxalsäure neben sirupförmigen Säuren lieferte.

Oxydation der Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure.

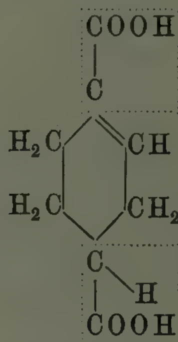
10 g Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure wurden in der nötigen Menge kohlensaurem Natron gelöst, auf 1 Liter mit Wasser verdünnt, auf 0^0 abgekühlt und mit Rührwerk versehen. Dazu ließ ich eine 5 proz. Lösung von Kaliumpermanganat tropfen, bis die rote Farbe eine Stunde lang stehen blieb, wobei 27 g Kaliumpermanganat verbraucht wurden. Es wurde nun Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, filtriert und das Hyperoxyd mehrmals ausgekocht. Die auf dem Wasserbade eingedampften Flüssigkeiten ätherte ich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure 30 mal aus. Ich erhielt so einen braunen, von weißen Kristallen durchsetzten Sirup, der, auf den Tonscherben gebracht, sich leicht von ersteren trennen ließ. Nach dem Umkristallisieren hatten die Kristalle, wovon ich 1,20 g erhielt, das Aussehen von Oxalsäure. Der Schmelzpunkt lag bei $100{,}5^0$. Das Calciumsalz war in Essigsäure unlöslich und einige von den Kristallen, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, lieferten reichlich Kohlenoxydgas, das, entzündet, mit blauer Flamme brannte. Durch Auskochen des Tonscherben mit Wasser konnte ich

die sirupförmige Säure leicht wieder erhalten. Das Natriumsalz kristallisierte in Krusten, war fast in jedem Verhältnisse in Wasser löslich und äußerst hygroskopisch.

Das Zinksalz, durch Digerieren von Zinkoxyd mit der wässerigen Lösung der Säure gewonnen, ist leicht löslich und trocknet über Schwefelsäure zu einer amorphen Masse ein. Das Kupfersalz ist blaugrün und amorph.

Mit Eisenchlorid erhielt ich keine Reaktion, ebensowenig beim Erwärmen mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin. Trocken sublimiert, gab die Säure ein braunes, brenzlich riechendes Öl, und viel Kohle blieb zurück.

Ich denke mir den Gang der Oxydation so, daß bei der Sprengung der doppelten Bindung durch Sauerstoff das bereits mit Carboxyl versehene Kohlenstoffatom ganz oxydiert und als Oxalsäure in Freiheit gesetzt wurde. Indem sich der Sauerstoff dann gleichzeitig auf die endständigen Kohlenstoffatome und den tertiären Wasserstoff warf, wurde der verbleibende Rest auch glatt zu 3 Mol. Oxalsäure oxydiert.



Die sirupartige Säure lieferte keine kristallisierenden Salze und es war mir daher nicht möglich, ihre Konstitution aufzuklären. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß sie eine ähnliche Oxysäure der Hexahydroterephtalsäure darstellt, wie Baeyer solche[1]) beschrieben hat.

Oxydation der Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure.

10 g Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure wurden unter denselben Bedingungen wie die Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure in der Kälte mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei von letzterem 33 g verbraucht wurden. Nach dem Abdampfen, Ansäuern und 30 maligen Ausäthern erhielt ich eine von weißen Krusten durchsetzte Masse. Dieselbe wurde mit Ammoniak neutralisiert, auf $^1/_2$ Liter verdünnt und Chlorcalcium in Lösung zugesetzt. Es entstand ein geringer Niederschlag von Gips, aber kein oxalsaurer Kalk fiel aus. Die Schwefelsäure rührte vom Ausäthern der schwefelsauren Flüssigkeit her. Den überschüssigen Kalk

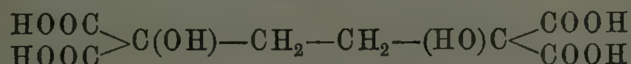
---

[1]) Ber. 19, 1797.

entfernte ich durch Erwärmen mit kohlensaurem Ammoniak und filtrierte. Das eingedampfte und wieder mit Ammoniak neutralisierte Filtrat wurde mit Chlorbaryum im geringen Überschusse (9 g) versetzt, erwärmt und der Niederschlag abgesogen und gewaschen. Nach dem Auflösen in Salzsäure wurde der Baryt mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und das Filtrat eingedampft. Die erste Kristallisation lieferte Bernsteinsäure, die nach dem Umkristallisieren bei 180° schmolz. Ich stellte durch Eintragen des Ammoniaksalzes in überschüssiges Silbernitrat weißes, bernsteinsaures Silber dar und machte davon eine Silberbestimmung durch Glühen im Porzellantiegel.

0,1625 g hinterließen 0,1055 Silber, entsprechend 64,93 Proz., berechnet 64,98.

Bei weiterem Eindampfen kristallisierte eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure aus. Sie schmilzt bei etwa 150° und entwickelt, bei dieser Temperatur anfangend, sehr lebhaft und stürmisch Kohlensäure. Ich erhitzte die vorhandene Substanz im Ölbade so lange auf 170°, bis die Kohlensäureentwickelung ganz aufhörte. Beim Erkalten erhielt ich eine schön kristallinisch erstarrte Schmelze, die ebenfalls sehr wasserlöslich war. Nach der Neutralisation mit Ammoniak entsteht auf Zusatz von Kupferacetat ein schmutzig moosgrüner, amorpher, schleimiger Niederschlag, der, unter Wasser aufbewahrt, nach einigen Tagen kristallinisch wird und in ein schönes Hellgrün, dem Schweinfurter Grün sehr ähnlich, übergeht. Die große Löslichkeit der Säure in Wasser, ihre Fähigkeit, beim Erhitzen leicht Kohlensäure abzuspalten, und das dem Kupfersalze der Adipinsäure ähnliche Verhalten des Kupfersalzes der erhitzten Säure machen es wahrscheinlich, daß der Säure entweder die Formel einer Butantetracarbonsäure oder eines Dioxyderivates:



$$\begin{matrix}HOOC\\HOOC\end{matrix}\!>C(OH)-CH_2-CH_2-(HO)C<\!\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

zukommt, die dann beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in Adipinsäure oder Dioxyadipinsäure übergeht.

Es hinterblieb aus den niedergefallenen Baryumsalzen noch eine farblose, sirupartige Säure, die an der Luft sehr schwierig eintrocknet auf dem Wasserbade dagegen zu einer schwach gelblichen, amorphen spröden Masse eindunstet, die etwas hygroskopisch ist.

Ihr Ammoniumsalz, in eine Lösung von überschüssigem Silbernitrat gegossen, läßt das Silbersalz der Säure als ein weißes Pulver ausfallen, das in heißem Wasser etwas löslich ist. Nach dem Auswaschen und Trocknen im Schwefelsäureexsiccator gaben 0,2315 g des Silbersalzes beim Glühen im Porzellantiegel 0,1752 g Silber, was 76,11 Proz. ausmacht.

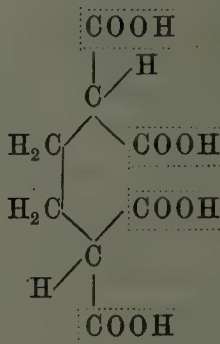
Bei dem zu Anfang erwähnten Zusatz von Chlorbaryum wurde ein Teil der Säuren nicht gefällt. Ich dampfte die Mutterlauge ein und fällte den Baryt aus der heißen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure

aus. Nach dem Filtrieren und Eindampfen hinterblieb ein schwach gelblicher Sirup, der selbst bei längerem Verweilen auf dem Wasserbade nicht fest wurde.

Das Zinksalz, durch Digerieren der wässerigen Säure mit Zinkoxyd dargestellt, ist sehr wasserlöslich und trocknet über Schwefelsäure zu einer amorphen, schwach gelblichen Masse ein. Das Silbersalz ist weiß, etwas löslich in heißem Wasser.

0,1308 g desselben, geglüht, lieferten 0,0845 Silber, entsprechend 64,60 Proz.

Ich denke mir den Gang der Oxydation derart, daß ein Teil zu Kohlensäure, Bernsteinsäure und Wasser oxydiert worden ist.



In einem anderen, dem größeren Teile, wurde durch Hydroxylanlagerung wahrscheinlich nur eine Bindung gesprengt, doch besitzt dieser Körper noch zwei tertiäre Wasserstoffatome, die dann auch zu Hydroxylen oxydiert werden können.

Oxydationsversuche mit Ferricyankalium.

Um die Oxydation mit noch einem Oxydationsmittel zu studieren, löste ich $^1/_2$ g Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure in überschüssiger Natronlauge und setzte auf dem Wasserbade so lange Ferricyankalium hinzu, bis letzteres nicht mehr verbraucht wurde, was ich daran erkannte, daß die Farbe der Lösung nicht mehr in rein Gelb überging. Die Lösung wurde von etwas ausgeschiedenem Ferrihydroxyd abfiltriert und angesäuert. Dabei schied sich eine weiße, schwer lösliche Säure ab, die abfiltriert, gewaschen, getrocknet und mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol in den Methylester verwandelt wurde; dieser bildete schöne Nadeln, die nach dem Umkristallisieren bei 140° schmolzen. Es war demnach nur der angelagerte Wasserstoff oxydiert und Terephtalsäure zurückgebildet worden.

Dieses interessante Ergebnis veranlaßte mich, denselben Vorgang mit etwas Hexahydroterephtalsäure anzustellen, um zu sehen, ob da auch Terephtalsäure gebildet werde. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde aber nur mehr weniges abgeschieden, das sich beim Kochen

leicht löste und dadurch als noch vorhandene Hexahydroterephtalsäure erkannt wurde. Es hatte sich demnach hierbei die Oxydation nicht auf den angelagerten Wasserstoff beschränkt.

---

200. Über die Konstitution des Benzols.

Fünfte Abhandlung.

(München; Lieb. Ann. 258, 145 [1890].)

Über die Reduktionsprodukte der Phtalsäure.

Die Phtalsäure liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam Hydrophtalsäuren, welche sich in Übereinstimmung mit den Hydroterephtalsäuren wie ungesättigte Säuren der Fettreihe verhalten. Die Theorie der Abkömmlinge der Phtalsäure wird daher nach denselben Prinzipien entwickelt werden müssen, wie die der Hydroterephtalsäuren.

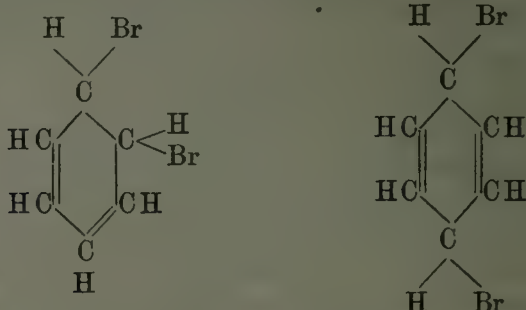
Bei der Aufstellung dieser Theorie bin ich nicht ausführlich genug zu Werke gegangen, wie ich namentlich aus den Einwendungen von Claus [1]) ersehen habe; ich werde daher zunächst eine eingehendere Begründung derselben geben.

Die Benzoltheorie wird dagegen in dieser Abhandlung, mit Ausnahme einer nochmaligen Diskussion der Prismenformel, nicht berührt werden, da ich soeben Gelegenheit gehabt habe, meine gegenwärtigen Ansichten darüber auszusprechen [2]). In bezug auf diese Festrede sei es mir indessen gestattet, bei dieser Gelegenheit etwas nachzutragen, was ich vergessen habe, darin zu erwähnen, nämlich die Erklärung der Vorgänge, welche bei der Substitution stattfinden. Bekanntlich hat Kekulé angenommen, daß bei der Bildung eines Substitutionsproduktes, z. B. eines Monobromderivates, sich zunächst zwei Bromatome an eine doppelte Bindung anlagern, worauf dann unter Bromwasserstoffabspaltung die doppelte Bindung regeneriert und ein Monobromsubstitutionsprodukt erzeugt wird. Diese Theorie genügt aber nicht, um das in so vielen Fällen beobachtete gleichzeitige Auftreten von Ortho- und Paraverbindungen zu erklären, ein Umstand, der, verbunden mit der „vollständigen Symmetrie" [3]) der echten Benzolverbindungen, hauptsächlich dazu geführt hat, neue Formeln für das Benzol aufzustellen. So hat Claus durch seine Diagonalformel der Tatsache Rechnung getragen, daß sich in vielen Fällen Paraverbindungen bilden, während Armstrong [4]) durch seine von mir als „zentrisch" bezeichnete Formel eine alle Fälle umfassende Substitutionstheorie gegeben hat. Ich habe dem folgendes hinzuzufügen.

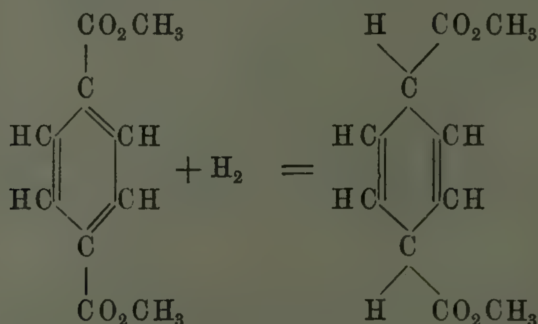
---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 40, 69. — [2]) Festrede zur Kekulé-Feier, Ber. 23, 1272. — [3]) Existenz von nur einem Orthoderivat. — [4]) Journ. of the chem. soc., 1887, p. 582.

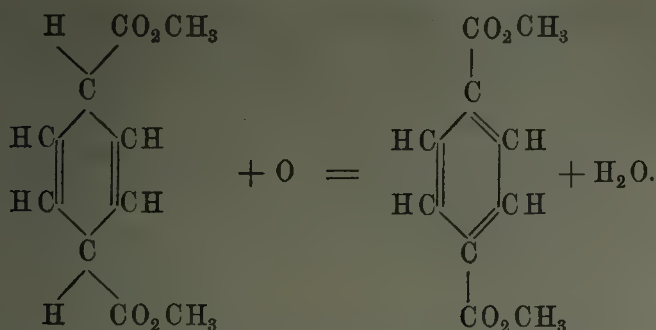
Um die Richtigkeit der Ansicht, daß die Substitution auf Addition beruht, nachzuweisen, muß man zunächst in tatsächlicher Beziehung zeigen, daß es derartige Ortho- oder Paraadditionsprodukte gibt, welche durch Abspaltung zweier in Ortho- oder Parastellung befindlichen einwertigen Gruppen wieder Benzol oder ein Benzolderivat regenerieren. Betrachtet man z. B. die Substitutionserscheinungen bei der Einwirkung des Broms auf Benzol oder ein Benzolderivat, so wird es sich darum handeln — unter der Voraussetzung, daß Additionsprodukte nur doppelte Bindungen enthalten — ob Körper von folgender oder entsprechender Konstitution dargestellt werden können:



die nachher unter Abgabe zweier Gruppen — in diesem Falle Brom und Wasserstoff — wieder in ein Benzolderivat — in diesem Falle Brombenzol — überführbar sind. Bei komplizierteren Benzolverbindungen liegen Beispiele für beide Fälle vor, so z. B. bei Phenanthren für die Ortho- und bei Anthracen für die Paraaddition. Beim Benzol selbst fehlte aber namentlich für die Paraaddition ein solches Beispiel, wenn man von dem Chinon absieht, welches wegen des Eintrittes eines zweiwertigen Elementes sich nicht gut für diese Diskussion eignet. Das erste Reduktionsprodukt der Terephtalsäure ist nun ein solches Beispiel der Paraaddition, und ebenso liefert die Rückbildung des Terephtalsäureäthers durch Erwärmen des $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäureäthers, welche nach Herbs Untersuchung[1]) auf Oxydation durch den Sauerstoff der Luft beruht, ein Beispiel für die Paraabspaltung und Regeneration des Benzols:



[1]) Vierte Abhandlung.



Daß die Substitutionserscheinungen auf der Bildung solcher intermediären Additionsprodukte beruhen können, ist demnach experimentell bewiesen, und es handelt sich nur noch um die theoretische Erklärung. In dieser Beziehung ist zu bemerken, daß die zentrische Formel ohne weiteres sowohl Ortho- und Paraaddition, als auch Ortho- und Paraabspaltung verständlich macht. Die Kekulésche Formel gestattete dagegen früher die Ableitung solcher Reaktionen nur für die Orthostellung, während sie jetzt nach den von Rupe und mir bei der Muconsäure gemachten Beobachtungen auch für die Paraadditionen und demgemäß wohl auch für die Paraabspaltungen das Verständnis ermöglicht. Alles das, was ich früher über die Vorgänge bei der Addition und die Rückbildung des Benzols aus den Additionsprodukten gesagt habe, gilt demnach in diesem Sinne auch für die Substitution, und dies ist auch der Grund, weshalb ich a. a. O. unterlassen habe, die Substitutionstheorie zu behandeln.

Die Theorie der Hydroterephtalsäuren.

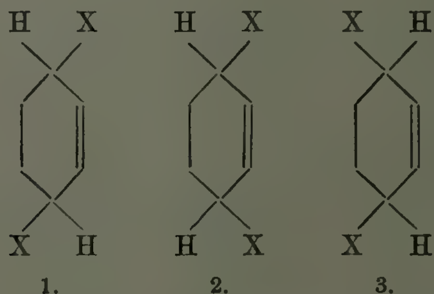
Claus hat meine Arbeiten über die Hydroterephtalsäuren in einer Weise besprochen, welche lebhaft an den Ton erinnert, den Kolbe in der letzten Zeit seines Lebens in seinen polemischen Abhandlungen angeschlagen. Ich hatte daher ursprünglich die Absicht, Claus ebensowenig zu antworten, wie ich dies Kolbe gegenüber getan habe. Wenn ich dies jetzt doch tue, so geschieht es nur deshalb, weil man mich darauf aufmerksam gemacht hat, mein Schweigen könne als ein Zugeständnis aufgefaßt werden, da die wenigsten Leser stereochemischen Auseinandersetzungen so viel Aufmerksamkeit widmen, um sich ein selbständiges Urteil zu bilden.

Dabei spreche ich jedoch den Wunsch aus, man möge nicht meinen, daß ich die Richtigkeit derjenigen Vorwürfe anerkenne, auf die ich nicht eingehe. Ich greife nur diejenigen heraus, deren Zurückweisung mir im Interesse der Sache zu liegen scheint, und überlasse es dem Leser, ob er z. B. mit Claus als Signatur meiner theoretischen Auseinandersetzung betrachten will, daß ich mich mit meinen Schlüssen im Kreise bewege.

In den beiden ersten Abhandlungen über die Hydroterephtalsäuren ist aus dem Verhalten derselben der Schluß gezogen worden, daß dieselben nur einfache und doppelte Bindungen enthalten. Nimmt man dieses an, so folgt daraus, daß es von stellungsisomeren Säuren vier Dihydro-, zwei Tetrahydro- und eine Hexahydroterephtalsäure gibt. Dazu kommen noch drei geometrisch Isomere, indem eine Dihydro-, eine Tetrahydro- und die Hexahydrosäure in einer fumaroiden und einer maleïnoiden Form existieren können. Die Anzahl der Säuren beträgt also zehn. In dieser Theorie ist nur die Annahme neu, daß die Hydroterephtalsäuren doppelte und keine Parabindungen enthalten, die daraus gezogenen Folgerungen sind einfache Konsequenzen der van 't Hoffschen Theorie.

Ich habe nun allerdings bei der Aufstellung dieser Theorie mehrere Punkte nicht erwähnt, welche die Anzahl der geometrisch isomeren Formen vergrößern können, und zwar aus Gründen, die ich gleich angeben will. Indessen hat Claus die Bedeutung dieser Punkte nicht erkannt und offenbar auch den Sinn der ganzen stereochemischen Auseinandersetzung nicht erfaßt, wie ich gleich beweisen werde. S. 70 heißt es nämlich:

„Dazu kommt aber noch, daß die ganze Theorie Baeyers von den zehn Formen der Hydroderivate der Terephtalsäure offenbar nicht richtig ist, denn unter Zugrundelegung der Baeyerschen Annahmen betreffs der relativen geometrischen Isomerie — gegen deren allgemeine Anerkennung ich mich jedoch ausdrücklich verwahre — muß es für die Tetrahydroterephtalsäure Δ^2 offenbar folgende drei verschiedene Formen geben:



da Fig. 2 und Fig. 3, wenn man überhaupt einmal mit geometrischen Beziehungen in dieser Weise rechnen will, doch auch als verschiedene Formen die Tetrahydroverbindung repräsentierend aufgefaßt werden müssen. Es müßte demnach wenigstens elf verschiedene Hydroterephtalsäuren geben; und also auch der von Baeyer besonders hervorgehobene Umstand, daß alle denkbaren Hydroterephtalsäuren wirklich dargestellt seien, trifft vor der Hand nicht zu!"

In diesem Satze sind zwei Irrtümer enthalten.

1. Glaubt Claus, daß meine Annahmen betreffs der relativen geometrischen Isomerie mit der Anzahl der geometrisch isomeren Hydro-

terephtalsäuren etwas zu tun habe. Dies ist aber nicht der Fall; die Anzahl derselben ist eine einfache Konsequenz der van 't Hoffschen Theorie, und meine Annahmen sind nur der Versuch, die fumaroide und maleïnoide Isomerie mit der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in Zusammenhang zu bringen. Wenn Claus mit den Worten „gegen deren allgemeine Anerkennung ich mich jedoch hiermit ausdrücklich verwahre" die van 't Hoffsche Theorie meint, so wird eine jede Diskussion unmöglich, weil meine Ausführungen die Richtigkeit dieser Theorie zur Voraussetzung haben.

2. Bei den Figuren 2 und 3 scheint Claus gemeint zu haben, daß die Striche, welche H und X mit dem Sechseck verbinden, „rechts" und „links" bedeuten sollen, weil nur unter dieser Voraussetzung die beiden Formeln verschieden sind. Legt man diesen Strichen, wie es geschehen muß, die Bedeutung „oben" und „unten" bei, so sieht man sofort, daß beide identisch sind, da man die eine Formel nur um eine horizontale Achse einmal herumgedreht zu denken braucht, um die andere zu erhalten.

Das, was Claus dunkel vorgeschwebt hat, ist offenbar der Umstand, daß ich von der Möglichkeit des Auftretens von Spiegelbildern nicht gesprochen habe. Wären ihm aber die heutigen Theorien der enantiomorphen Formen bekannt gewesen, so hätte er sich sofort selber sagen können, weshalb ich dieses nicht getan habe.

Der Vollständigkeit halber will ich dieses jetzt nachholen und zugleich auch drei andere theoretische Punkte berühren, welche bei der Beurteilung der Zahl möglicher Hydroterephtalsäuren in Betracht kommen.

1. Die Enantiomorphie bei den Hydroterephtalsäuren.

Bekanntlich bilden sich bei Umwandlungen optisch inaktiver Substanzen stets wieder inaktive, die aber in einigen Fällen in zwei entgegengesetzt drehende Komponenten zerlegt werden können. Nach van 't Hoff beruht diese Erscheinung auf dem gleichzeitigen Auftreten einer gleichen Anzahl von Molekülen, welche Spiegelbilder voneinander sind. Die Theorie fordert nun zwar die Möglichkeit der Zerlegung in allen Fällen, wo ein asymmetrischer Kohlenstoff vorkommt, oder wo bei dem Vorhandensein mehrerer die Wirkung des einen nicht durch ein anderes aufgehoben wird, indessen ist man bekanntlich bisher nur in einzelnen Fällen imstande gewesen, diese theoretische Forderung durch das Experiment zu erfüllen. Infolgedessen betrachtet man Körper, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, auch so lange als einheitliche, bis die Spaltung gelingt. Diese Lehre ist so allgemein bekannt, daß ich es nicht für nötig gehalten habe, sie zu erwähnen, da bei der sorgfältigen kristallographischen Untersuchung dieser Substanzen seitens des Herrn Dr. Muthmann niemals hemiëdrische Flächen, welche eine erfolgte Spaltung andeuten, beobachtet worden sind. Da nun aber

einmal davon die Rede ist, werde ich in folgendem die Theorie der enantiomorphen Formen nach den van 't Hoffschen Prinzipien ableiten.

Ein vorzügliches Mittel, um sich schnell zu vergewissern, ob eine derartige Substanz in zwei Spiegelbildern existieren kann, ist folgendes Verfahren, welches ich der Güte des Herrn Dr. Muthmann verdanke.

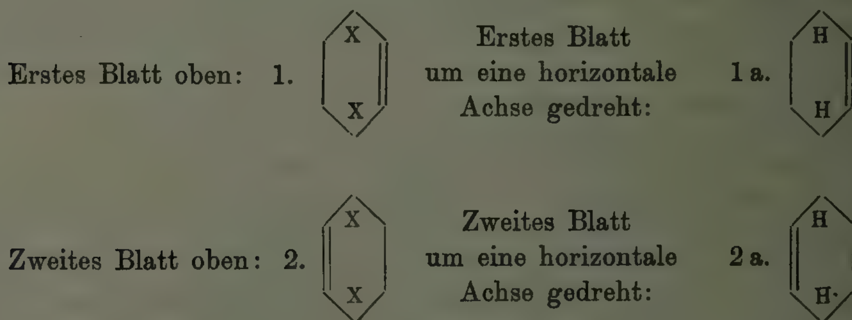
Man schneide sich Sechsecke aus Papier und bezeichne dieselben folgendermaßen:

1. Die doppelten Bindungen oben und unten übereinander.

2. Die Carboxyle (X), welche mit doppelten Bindungen in Verbindung stehen, oben und unten übereinander, weil in diesem Falle kein oben und unten besteht.

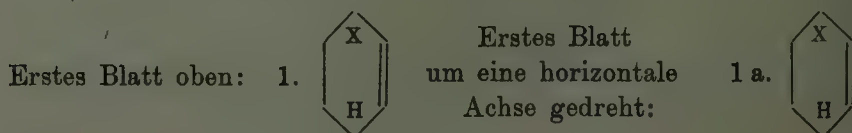
3. Die Carboxyle (X), welche zugleich mit einem Wasserstoffatom an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, bei den maleïnoiden Säuren auf der einen Seite des Blattes, die Wasserstoffatome auf der anderen. Bei den fumaroiden ein X und ein H auf jeder Seite, so daß stets H und X übereinander stehen.

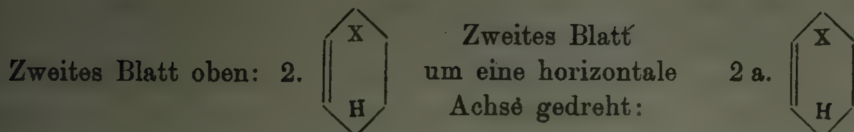
Will man nun eine Formel in bezug auf die Möglichkeit der Enantiomorphie prüfen, so bezeichnet man zwei Blätter in der angegebenen Weise einmal im Sinne des Zeigers der Uhr, einmal umgekehrt. Handelt es sich z. B. um die maleïnoide Δ^2-Tetrahydrosäure, von der Claus die Existenz zweier isomeren Formen annimmt, so erhält man folgende Bilder:



Man überzeugt sich nun leicht, daß Fig. 1 durch Drehung um eine vertikale Achse in Fig. 2 übergeht und ebenso Fig. 1 a in Fig. 2 a. Die maleïnoide Δ^2-Tetrahydrosäure ist daher nicht imstande, ein Spiegelbild zu geben.

Verfährt man bei der fumaroiden Form ebenso, so erhält man folgende vier Bilder:



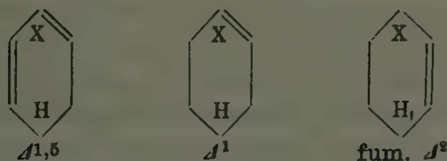


Die Bilder ändern sich also nicht durch die Drehung um eine horizontale Achse. Dreht man sie nun um eine vertikale Achse, so erhält man:

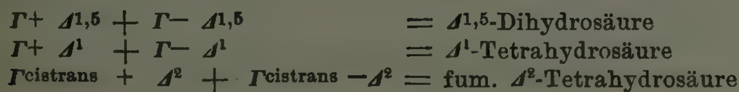


Diese beiden Bilder sind weder durch horizontale noch vertikale Drehung zur Deckung zu bringen, wohl aber dadurch, daß man das eine im Spiegel betrachtet. Die fumaroide Δ^2-Tetrahydrosäure gibt also zwei enantiomorphe Formen. Verfährt man bei allen Hydrosäuren in dieser Weise, so ergibt sich, daß in drei Fällen enantiomorphe Formen existieren können, nämlich bei:

$\Delta^{1,5}$-Dihydro-, Δ^1-Tetrahydro- und der fumaroiden Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure.



Die Formeln dieser Säuren im inaktiven Zustande entsprechen daher der Traubensäureformel und müßten demnach folgendermaßen geschrieben werden.



$\Gamma + \Delta^{1,5} + \Gamma - \Delta^{1,5}$ = $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure

$\Gamma + \Delta^1 + \Gamma - \Delta^1$ = Δ^1-Tetrahydrosäure

$\Gamma^{\text{cistrans}} + \Delta^2 + \Gamma^{\text{cistrans}} - \Delta^2$ = fum. Δ^2-Tetrahydrosäure

wenn man die rechtsdrehende Modifikation mit Γ^+ und die linksdrehende mit Γ^- bezeichnet.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, daß die geometrischen Formen, zu welchen man gelangt, wenn man die doppelten Bindungen einmal rechts herum und einmal links herum schreibt, nur zu Spiegelbildern führen können, aber nicht zu Isomerien, welche wie die fumaroide und maleïnoide die Konfiguration des Moleküls vollständig ändern. Diese Spiegelbilder können aber aus den angeführten Gründen bei der theoretischen Betrachtung so lange außer acht bleiben, als sie nicht be-

kannt sind, und damit bleibt die Anzahl der möglichen Hydroterephtalsäuren auf zehn beschränkt.

Vom ersten Beginn meiner Arbeiten an habe ich übrigens als mögliche Ursachen beobachteter Isomerien nicht nur die Enantiomorphie, sondern auch die geometrische Stellung der doppelten Bindung im Auge gehabt.

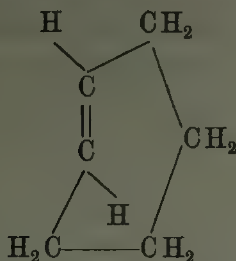
2. Die Stellung der Ebene der doppelten Bindung gegen die Ringebene.

Betrachtet man einen Hexamethylenring, in welchem durch Wegnahme zweier Wasserstoffatome eine doppelte Bindung hergestellt ist, im Modell, so sieht man, daß die geringste Ablenkung der Valenzen stattfindet, wenn die Ebene, die durch die Richtung der doppelt gebundenen Valenzen gelegt werden kann, senkrecht zur Ebene des Ringes steht. Bei dieser Anordnung liegt die Richtung der mit einem Wasserstoffatom verbundenen Valenz in der Ebene des Ringes, für ein damit verbundenes Carboxyl wird es daher nicht, wie bei dem mit einer Methingruppe CH verbundenen, ein „oben" und ein „unten" geben. Die Δ^1-Tetrahydrosäure wird daher, abgesehen von der Enantiomorphie, kein geometrisch Isomeres besitzen. Liegt dagegen die Ebene der doppelten Bindung in der Ringebene oder macht sie mit derselben einen Winkel, der von 90^0 abweicht, so muß eine geometrische Isomerie von ähnlichem Charakter existieren, wie die der fumaroiden und der maleïnoiden Hexahydroterephtalsäure. Da nun eine solche Isomerie nicht beobachtet werden konnte, schließe ich, daß die Richtung der Valenz an dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom in der Ringebene liegt. Dies Resultat ist nach zwei Seiten hin von Interesse, da es einerseits eine neue Bestätigung für die meistens stillschweigend gemachte Annahme ist, daß die Atome sich so gruppieren, daß die Ablenkung ihrer Valenzrichtungen ein Minimum ist, oder mit anderen Worten, daß eine möglichst geringe Spannung stattfindet, und andererseits als Ausgangspunkt für weitere stereochemische Betrachtungen bei Ringsystemen dienen kann.

Der Punkt 2 bedingt daher keine neue geometrische Isomerie.

3. Ringschließung zwischen nicht korrespondierenden Valenzen zweier doppelt gebundenen Kohlenstoffatome.

Ein dritter Grund, der eine geometrische Isomerie bei Ringen mit doppelten Bindungen hervorrufen könnte, ist die Möglichkeit, daß diejenigen Valenzen einer doppelten Bindung, welche in der Fumarsäure mit den Carboxylen verbunden sind, zur Ringschließung Verwendung finden. Ein solches Tetrahydrobenzol würde folgende Konstitution besitzen:



In einem solchen Gebilde müßten starke Spannungen vorhanden sein, und es ist daher, auch die Existenzfähigkeit desselben vorausgesetzt, sehr wenig wahrscheinlich, daß es gelingen könnte, das gewöhnliche Tetrahydrobenzol oder ein Derivat desselben in diese geometrisch isomere Form überzuführen. Das Experiment hat hierfür auch keine Anhaltspunkte gegeben und somit eine neue Bestätigung für die Richtigkeit der stereochemischen Anschauungen beigebracht.

4. Die Konfiguration des Hexamethylenringes.

Eine weitere Voraussetzung ist die, daß die Atome im Hexamethylen so geordnet sind, wie die Kekuléschen Modelle es verlangen, d. h., daß diejenige räumliche Lagerung der Atome vorhanden ist, welche einem Minimum der Ablenkung der Valenzrichtungen entspricht. Dementsprechend müssen die sechs Kohlenstoffatome in einer Ebene und je sechs Wasserstoffatome in zwei gleich weit entfernten parallelen Ebenen liegen. Ferner muß ein jedes von den 12 Wasserstoffatomen dieselbe Stellung den übrigen 17 Atomen gegenüber einnehmen. Die experimentelle Prüfung der Richtigkeit dieser Annahme ist verhältnismäßig leicht, es genügte dafür z. B. der Nachweis, daß es nur eine Hexahydrobenzoesäure gibt. So lange indessen unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch so lückenhaft sind, müssen wir uns damit begnügen, daß die obige Annahme die wahrscheinlichste und keine Tatsache bekannt ist, die mit ihr im Widerspruche steht.

Die Hydrophtalsäuren.

Theoretischer Teil.

Als Kekulé vor 25 Jahren die Ansicht aufgestellt hatte, daß das Benzol drei doppelte Bindungen enthält, kam ich auf den Gedanken, daß die Dicarbonsäuren desselben ebenso durch Natriumamalgam reduziert werden müßten, wie dies Kekulé [1]) im Jahre 1861 bei der Fumarsäure und der Maleïnsäure beobachtet hatte. Ich behandelte deshalb Phtalsäure mit Natriumamalgam und erhielt auch wirklich eine neue Säure, mit deren Studium ich Herrn Born [2]) im Jahre 1866 beauftragte.

---

[1]) Lieb. Ann. Suppl. 1, 133. — [2]) Zeitschr. f. Chem. 1866, 199.

Da meine Zeit damals durch die Untersuchung der Mellithsäure sehr in Anspruch genommen war, verband sich mein damaliger Assistent Graebe mit Herrn Born zum Zwecke der weiteren Verfolgung des Gegenstandes und legte die Resultate seiner Arbeit in der bekannten Abhandlung von Graebe und Born[1]) im Jahre 1867 nieder.

Diese Untersuchung ruhte nun bis zum Jahre 1886, wo ich gelegentlich der Versuche über die Reduktion der Terephtalsäure dieselbe wieder aufnahm[2]). Herr Astié hat darauf mit Benutzung der durch die Terephtalsäurearbeit gewonnenen neuen Erfahrungen die Hydrophtalsäuren genauer studiert und seine Beobachtungen zur Abfassung einer Inauguraldissertation benutzt[3]).

Die Hauptresultate seiner Arbeit sind folgende:

1. Phtalsäure wird in der Kälte von Natriumamalgam zu einer Dihydrosäure reduziert, welche in mehreren Beziehungen von der Säure von Graebe und Born abweicht. Letztere scheint ein Gemenge verschiedener Säuren gewesen zu sein. Außerdem wurden aber noch einige Beobachtungen gemacht, welche nicht recht erklärlich sind. So läßt sich die neue Dihydrosäure durch Salzsäure und Alkohol ohne Veränderung ätherifizieren, während die Säure von Graebe und Born dabei teilweise in Benzoesäureäther verwandelt wurde.

2. Die durch Kochen der Phtalsäure mit Natriumamalgam erhaltene Säure ist nicht eine Dihydrosäure, wie ich in der vorläufigen Mitteilung angenommen hatte, sondern eine Tetrahydrosäure, oder vielmehr ein Gemenge isomerer Tetrahydrosäuren. Die Trennung dieser letzteren gelang aber Herrn Astié nicht.

Da Herr Astié mein Laboratorium verlassen mußte, habe ich die weitere Ausarbeitung in die Hand genommen und namentlich die Tetrahydrosäuren und die Hexahydrosäuren studiert. Dieses Kapitel ist nahezu abgeschlossen und bietet viel Interessantes dar, wie man aus dem Folgenden sehen wird. In bezug auf die Dihydrosäuren bleibt dagegen noch sehr viel zu tun übrig. Die von Herrn Astié bearbeiteten Gegenstände sind im experimentellen Teil mit seinem Namen bezeichnet.

Die Hexahydrophtalsäure enthält, wie unten gezeigt werden wird, die Carboxylgruppen unzweifelhaft in der Orthostellung, dasselbe muß daher auch für die Tetra- und Dihydrosäuren gelten, welche sich zu ersterer wie eine ungesättigte zu einer gesättigten Säure der Fettreihe verhalten.

Nach den bei der Theorie der Hydroterephtalsäuren aufgestellten Prinzipien gibt es daher mit Ausschluß der enantiomorphen Formen 11 stellungs-isomere und 4 geometrisch-isomere Hydrophtalsäuren, im ganzen also 15, von denen bisher 7 dargestellt worden sind, nämlich:

---

[1]) Lieb. Ann. **142**, 330. — [2]) Ber. **19**, 1807. — [3]) Über die Reduktionsprodukte der Phtalsäure, München 1888.

Dihydrosäuren.

Möglich: 6 stellungs-, 1 geometrisch-isomere; bekannt 1.

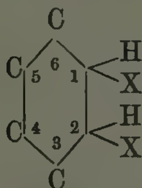
Tetrahydrosäuren.

Möglich: 4 stellungs-, 2 geometrisch-isomere; bekannt 4 stellungsisomere.

Hexahydrosäuren.

Möglich: 2 geometrisch-isomere; bekannt 2.

Wie man aus dieser Zusammenstellung sieht, sind alle stellungsisomeren Tetrahydrosäuren bekannt, von den sechs Dihydrosäuren aber nur eine. Die Theorie der letzteren kann daher noch nicht experimentell begründet werden. Für die Bezeichnung der Säuren werde ich mich der schon in der ersten Abhandlung gebrauchten Formeln bedienen, Δ^1 soll daher eine doppelte Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und 2 bedeuten usw., Γ^{cis} die maleïnoide, $\Gamma^{cistrans}$ oder kürzer Γ^{trans} die fumaroide geometrische Isomerie. Zugrunde gelegt wird die Formel der Hexahydrosäure mit folgender Numerierung der Kohlenstoffatome:



Es ergeben sich daraus folgende Formeln für die sechs möglichen stellungsisomeren Dihydrosäuren: $\Delta^{1,3}$; $\Delta^{1,4}$; $\Delta^{2,4}$; $\Delta^{2,5}$; $\Delta^{2,6}$; $\Delta^{3,5}$; und für die vier Tetrahydrosäuren: Δ^1; Δ^2; Δ^3; Δ^4.

Dihydrophtalsäure.

Die einzige bisher bekannte Dihydrosäure verhält sich gegen Brom, Bromwasserstoff und naszierenden Wasserstoff im allgemeinen ebenso wie die Dihydroterephtalsäuren. Bromwasserstoff verwandelt sie in ein Dihydrobromid, welches ein Dibromsubstitutionsprodukt der Hexahydrosäure mit nicht benachbarten Bromatomen ist, da es durch reduzierende Mittel in Hexahydrophtalsäure verwandelt wird.

Die Säure addiert 2 At. Brom, wie die Hydroterephtalsäuren mit zwei benachbarten doppelten Bindungen.

In der Kälte wird sie von Natriumamalgam nicht weiter reduziert, in der Wärme dagegen in mindestens zwei Tetrahydrosäuren von der Konstitution übergeführt:



Von Permanganat wird sie momentan zerstört.

Ich vermute daher, daß dieser Säure die Formel:



zukommt, kann aber nichts Bestimmteres darüber sagen, da von den sechs möglichen stellungsisomeren Säuren nur diese einzige bekannt ist.

Die Tetrahydrophtalsäuren.

Das Studium der Tetrahydrosäuren war in experimenteller Beziehung sehr interessant, da die Methoden, welche sich bei der Untersuchung der Hydroterephtalsäuren so gut bewährt hatten, hier fast ganz im Stiche ließen. Dagegen zeigte sich die Anhydridbildung als ein nach allen Richtungen hin sehr brauchbares Hilfsmittel für die Untersuchung. Die Formeln der vier Tetrahydrosäuren sind folgende:









Δ^2-Tetrahydrophtalsäure.

Beim Kochen von Phtalsäure oder Dihydrophtalsäurelösung mit Natriumamalgam entsteht als Hauptprodukt Δ^2-Tetrahydrosäure. Dieselbe hat eine ähnliche Konstitution wie die Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure:



Δ^2-Tetrahydrophtalsäure



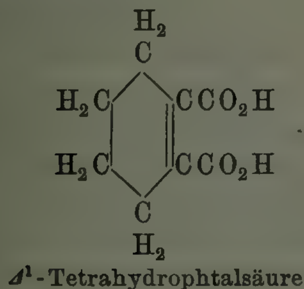
Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure

und gleicht derselben auch in vielen Stücken, und ist namentlich beim Kochen mit Natronlauge ebenfalls stabil. Im übrigen zeigt sie die typischen Eigenschaften, addiert Brom und Bromwasserstoff und wird durch Permanganat momentan zerstört. Von Natriumamalgam wird sie, wie die Darstellung zeigt, ebenso wie die Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure in der Kälte gar nicht und in der Wärme nur äußerst langsam weiter reduziert. Mit Chloracetyl liefert sie ein bei 78 bis 79° schmelzendes Anhydrid, welches sich beim Erwärmen in das isomere Anhydrid der Δ^1-Tetrahydrosäure umlagert.

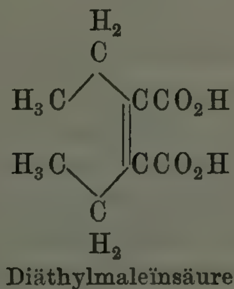
$\varDelta^1$-Tetrahydrophtalsäure.

Diese Säure ist identisch mit der früher von mir durch trockene Destillation der Hydropyromellithsäure erhaltenen und unterscheidet sich von allen anderen Tetrahydrosäuren durch die Niedrigkeit des Schmelzpunktes und die Leichtigkeit der Anhydridbildung. Sie schmilzt nämlich im trockenen Zustande bei 120° unter Bildung von Anhydrid und geht im feuchten schon bei Wasserbadtemperatur in letzteres über. Ich habe dieser Säure schon im Jahre 1873 [1]) die Konstitution einer $\varDelta^1$-Säure zugeschrieben wegen ihrer Ähnlichkeit mit der Maleïnsäure und der Übereinstimmung ihrer Abkömmlinge mit der Weinsäurereihe, die neueren Versuche haben nur eine weitere Bestätigung für diese Ansicht geliefert.

Die $\varDelta^1$-Tetrahydrophtalsäure unterscheidet sich dadurch von der symmetrischen Diäthylmaleïnsäure, daß durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen in letzterer ein Hexamethylenring gebildet wird. Diese Ringschließung ist in bezug auf das Verhalten von geringem Einfluß, wie eine Vergleichung des Verhaltens dieser Säure mit der symmetrischen Dimethylmaleïnsäure (Pyrocinchonsäure) zeigt, welche ich als die am besten bekannte Substanz zum Repräsentanten der alkylierten Maleïnsäuren wähle.



$\varDelta^1$-Tetrahydrophtalsäure



Diäthylmaleïnsäure

Verhalten der

$\varDelta^1$-Tetrahydrophtalsäure.	Pyrocinchonsäure.
Geht im feuchten Zustande schon bei Wasserbadtemperatur in das Anhydrid über.	Existiert im festen Zustande nur als Anhydrid.
Anhydrid auf dem Wasserbade leicht flüchtig.	Anhydrid auf dem Wasserbade leicht flüchtig.
Das Anhydrid verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Brom.	Das Anhydrid verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Brom.
Der Methyläther nimmt Brom leicht auf.	Der Methyläther nimmt Brom leicht auf.
Wird von Natriumamalgam in der Kälte nicht reduziert, geht bei vierstündigem Kochen in Hexahydrophtalsäure über.	Wird von Natriumamalgam in der Kälte nicht reduziert, geht bei mehrstündigem Kochen in Dimethylbernsteinsäure über.

[1]) Lieb. Ann. **166**, 358.

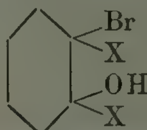
Von diesen Reaktionen der Δ^1-Tetrahydrophtalsäure ist außer der Anhydridbildung bei so niedriger Temperatur noch besonders die verhältnismäßige Leichtigkeit der Reduktion durch Natriumamalgam bemerkenswert, welche sich dadurch erklärt, daß die doppelte Bindung zwischen den beiden mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatomen liegt, während bei der nicht reduzierbaren Δ^2-Säure nur ein Carboxyl mit der doppelten Bindung zusammenhängt:

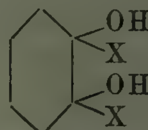




reduzierbare Säure nicht reduzierbare Säure

Behandelt man die Δ^1-Tetrahydrosäure in wässeriger Lösung mit Brom, so erhält man, wie ich schon vor 17 Jahren gefunden habe [1]), die Brommalophtalsäure, welche bei der Behandlung mit Baryt die Tartrophtalsäure liefert. Die Formeln dieser Substanzen entsprechen folgenden Bildern:





Brommalophtalsäure Tartrophtalsäure

Die große Kristallisationskraft und Beständigkeit der Tartrophtalsäure stimmt mit der angenommenen Konstitution sehr wohl überein.

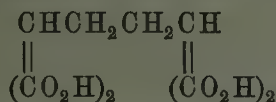
Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Formel der Δ^1-Tetrahydrosäure ist endlich der Umstand, daß sie bei der Oxydation mit Permanganat neben etwas Oxalsäure und einer leicht löslichen Säure von unbekannter Natur reichlich Adipinsäure liefert. Die Δ^1-Tetrahydrosäure ist die einzige Tetrahydroverbindung der drei Benzoldicarbonsäuren, welche vier Methylengruppen unverändert und zusammenhängend enthält, sie kann daher auch allein direkt Adipinsäure liefern. Die isomeren Säuren besitzen zwar auch alle eine zusammenhängende Kette von vier gesättigten Kohlenstoffatomen, indessen befinden sich an derselben stets ein oder zwei Carboxyle, welche bei der Oxydation nicht einfach durch Kohlendioxydabspaltung eine Ersetzung durch ein Wasserstoffatom erleiden. Am besten wird dies deutlich durch eine Vergleichung der Formeln der Δ^1-Tetrahydrophtalsäure und der Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure:





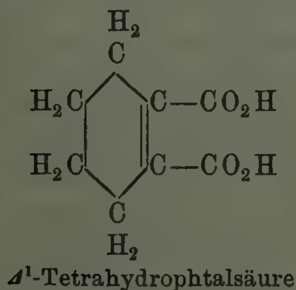
[1]) Lieb. Ann. **166**, a. a. O.

Letztere Säure enthält zwei zusammenhängende Methylengruppen und sollte demnach Bernsteinsäure liefern. Dies ist nach den Untersuchungen von Herb [1]) tatsächlich auch der Fall. Daneben bildet sich aber eine große Menge einer leicht löslichen, sirupartigen Säure, welche beim Erhitzen Kohlensäure abspaltet und wahrscheinlich eine vierbasische Säure — eine dicarboxylierte Adipinsäure oder ein Oxydationsprodukt derselben — ist, z. B.:

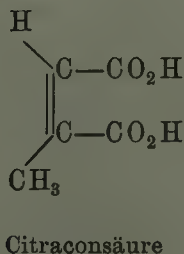


Zu bemerken ist hierbei aber, daß die Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure, welche Bernsteinsäure liefern sollte, nach Herbs Untersuchungen ganz zu Oxalsäure verbrannt wird, und daß es mir nicht gelang, unter den Oxydationsprodukten der Δ^2-Tetrahydrophtalsäure mit Sicherheit Glutarsäure, deren Auftreten man erwarten sollte, nachzuweisen. Wenn demnach auch die Oxydation mit Permanganat nach den unvollkommenen Kenntnissen, die wir bisher über ihren Verlauf besitzen, kein ganz sicheres Mittel zur Erkennung der Konstitution einer ungesättigten Säure ist, so glaube ich doch, daß das nur bei der Oxydation der Δ^1-Tetrahydrophtalsäure beobachtete Auftreten der Adipinsäure, zusammengehalten mit dem übrigen Verhalten dieser Säure, einen hinreichend strengen Beweis für die Stellung der doppelten Bindung abgibt. Das im folgenden geschilderte Verhalten der Säure gegen Kalilauge wird dies noch weiter bestätigen.

Die Δ^1-Säure kann ohne Veränderung mit Natronlauge bis zur Konsistenz eines dicken Breies eingekocht werden, verfährt man aber ebenso mit Kalilauge, wobei wegen der leichteren Löslichkeit des Kalisalzes eine höhere Temperatur ohne Abscheidung von festem Salz erreicht wird, so findet eine Umlagerung in die Δ^2-Säure statt. Sucht man nun unter den alkylierten Abkömmlingen der Bernsteinsäure nach einer Analogie, so findet man dieselbe bei der Citraconsäure, welche durch Erhitzen mit Wasser in Itaconsäure übergeht. Erstere entspricht nun der Δ^1- und letztere der Δ^2-Tetrahydrophtalsäure, wie folgende Formeln zeigen:

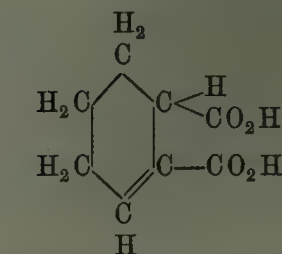


Δ^1-Tetrahydrophtalsäure

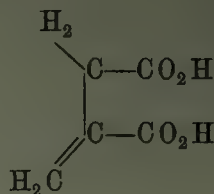


Citraconsäure

[1]) Vierte Abhandlung.



Δ^2-Tetrahydrophtalsäure



Itaconsäure

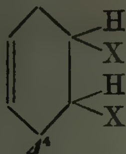
Folgende tabellarische Zusammenstellung der Eigenschaften dieser vier Säuren wird die Übereinstimmung noch deutlicher machen:

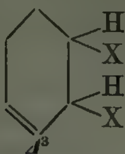
Δ^1-Tetrahydrophtalsäure.	Citraconsäure.
Die Säure schmilzt bei 120° und geht dabei in das bei 74° schmelzende Anhydrid über. Beim Erhitzen mit Kalilauge verwandelt sie sich in	Die Säure schmilzt bei 80° und geht dabei in das bei + 7° schmelzende Anhydrid über. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° verwandelt sie sich in
Δ^2-Tetrahydrophtalsäure.	**Itaconsäure.**
Diese Säure gibt mit Acetylchlorid ein bei 79° schmelzendes Anhydrid. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 215°, dabei geht sie unter Wasserverlust in das Anhydrid über, welches bei dieser Temperatur sich in das Anhydrid der Δ^1-Säure umlagert.	Diese Säure gibt mit Acetylchlorid ein bei 68° schmelzendes Anhydrid. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 161°, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht sowohl die Säure als das Anhydrid in das Citraconsäureanhydrid über.

Aus dieser Vergleichung der Eigenschaften der Tetrahydrophtalsäuren mit der Citra- und Itaconsäure ergibt sich ferner auch die Stellung der doppelten Bindung in der Δ^2-Säure, welche der in der Itaconsäure entspricht.

Δ^4-Tetrahydrophtalsäure.

Bei der Reduktion der Phtalsäure und namentlich der Dihydrophtalsäure in der Wärme entsteht neben der bei 215° schmelzenden Δ^2-Tetrahydrosäure eine isomere Säure von gleichem Schmelzpunkt, welche sich aber dadurch von ersterer trennen läßt, daß sie von Acetylchlorid in der Kälte nicht in Anhydrid verwandelt und gelöst wird. Beim Kochen mit diesem Reagens löst sie sich auf und liefert dann ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 140°, während das der Δ^2-Säure schon bei 79° schmilzt. Da der Schmelzpunkt der Säure und des Anhydrids vollständig mit dem der fumaroiden Hexahydrophtalsäure und ihres Anhydrids — 215° und 140° — zusammenfällt, so liegt die Annahme nahe, daß die bei der Anhydridbildung beteiligte Gruppe in beiden Säuren identisch ist, d. h., daß die Tetrahydrosäure ein Abkömmling der fumaroiden Hexahydrosäure ist. Demnach bleiben zwei Formeln zur Auswahl übrig, nämlich:



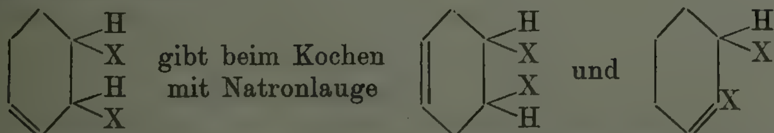


Die Δ^3-Säure muß nach den bei den Hydroterephtalsäuren gemachten Erfahrungen beim Kochen mit Natronlauge eine Umlagerung erfahren; da die vorliegende Säure nun, wie auch schon aus der Darstellung hervorgeht, hierdurch nicht verändert wird, so folgt, daß sie die Δ^4-Säure sein muß.

Δ^3-Tetrahydrophtalsäure.

Bei längerem Erhitzen des Anhydrids der Δ^4-Säure entsteht ein öliges Anhydrid, das, mit Wasser behandelt, eine sehr leicht lösliche, aber schön kristallisierende Säure liefert. Nach der Analogie mit der fumaroiden Hexahydrophtalsäure sollte in diesem Falle das Anhydrid der maleïnoiden Δ^4-Tetrahydrosäure gebildet werden. Da die betreffende Säure indessen schon bei kurzem Erwärmen mit Natronlauge umgelagert wird, und bis jetzt keine Beobachtung vorliegt, welche eine solche Veränderung im Verhalten der doppelten Bindung als Folge des Überganges der fumaroiden in die maleïnoide Form wahrscheinlich macht, glaube ich, daß beim Erhitzen des Δ^4-Anhydrids neben dem Übergange der Stellung der Carboxyle aus der fumaroiden in die maleïnoide Form auch noch eine Wanderung der doppelten Bindung von Δ^4 nach Δ^3 stattfindet. Die neue Säure wäre demnach die maleïnoide Δ^3-Säure.

Sehr merkwürdig ist die Umwandlung, welche diese Säure durch kochende Natronlauge erleidet. Es wird nämlich dabei ein Teil in die fumaroide Δ^4-Tetrahydrosäure zurückverwandelt, während ein anderer Teil in die Δ^2-Tetrahydrosäure übergeht, so daß ein Gemenge entsteht, welches dieselbe Zusammensetzung wie die rohe, aus Dihydrophtalsäure erhaltene Tetrahydrosäure besitzt. Die labile, in der Δ^3-Stellung befindliche doppelte Bindung wandert daher nach zwei entgegengesetzten Richtungen, einmal zum Carboxyl hin und einmal davon weg, wie folgende Formeln zeigen:



Da endlich die Δ^2-Säure beim Erhitzen in das Anhydrid der Δ^1-Säure übergeht, so kann man also successive die doppelte Bindung von der Stellung 4 nach den Stellungen 3, 2, 1 verschieben.

Die eben vorgetragene Theorie der Δ^3- und der Δ^4-Tetrahydrosäuren kann übrigens noch nicht als mit Sicherheit festgestellt betrachtet werden, und ich werde mich daher bemühen, noch weitere experimentelle Beweise für die Richtigkeit derselben beizubringen.

Fumaroide Hexahydrophtalsäure.

Behandelt man die Dihydrophtalsäure oder die Tetrahydrosäuren mit Bromwasserstoff, so erhält man Dibrom- resp. Monobromsubstitutionsprodukte der fumaroiden Hexahydrosäure, welche sich durch Eisessig und Zinkstaub oder besser durch Natriumamalgam in letztere überführen lassen.

Reduziert man ferner die Δ^1-Tetrahydrosäure mit Natriumamalgam in der Wärme, so erhält man ein Gemenge der fumaroiden und der maleïnoiden Säure. Das Anhydrid der fumaroiden Säure wird endlich beim Erhitzen in das Anhydrid der maleïnoiden umgewandelt, und umgekehrt läßt sich die maleïnoide Säure durch Erhitzen mit Salzsäure in die fumaroide zurückführen.

Offenbar liegt hier dieselbe Art geometrischer Isomerie vor, welche bei den Hexahydroterephtalsäuren beobachtet worden ist, nur ist in diesem Falle durch die Möglichkeit der Anhydridbildung ein Mittel gegeben, um die Beziehungen dieser beiden Säuren zueinander experimentell besser festzustellen. Das Interesse, welches das Studium dieser Säuren gewährt, wird ferner noch vergrößert durch die vollkommene Analogie mit den symmetrischen dialkylierten Bernsteinsäuren, welche vom Standpunkt der heutigen theoretischen Ansichten nicht vorauszusehen war. Die Eigenschaften dieser beiden Säuren sind zunächst folgende:

Hexahydrophtalsäure, fumaroide.	Hexahydrophtalsäure, maleïnoide.
In 434 Tln. Wasser von 20° löslich.	In Wasser leichter löslich.
Schmilzt bei 215°.	Schmilzt bei 192° und geht dabei sofort in das bei 32° schmelzende Anhydrid über.
Gibt mit Acetylchlorid ein bei 140° schmelzendes Anhydrid, welches sich beim längeren Erhitzen in das Anhydrid der maleïnoiden Säure vom Schmelzpunkt 32° umwandelt.	
Verändert sich beim Erhitzen mit Salzsäure nicht.	Verwandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure in die fumaroide Säure.

Vergleicht man die Eigenschaften der Hexahydrophtalsäuren mit denen der Hexahydroterephtalsäuren, so ergibt sich, daß in beiden Fällen die schwerer lösliche und höher schmelzende Form gegen Salzsäure beständig ist, während die leichter lösliche und niedriger schmelzende Säure beim Erhitzen mit Salzsäure in die andere Form übergeführt wird. Ich habe eine ähnliche Beobachtung bekanntlich schon vor langer Zeit bei der Hexahydromellithsäure gemacht, welche bei der Reduktion als sehr leicht lösliche Substanz erhalten wird, die sich beim Erhitzen mit Salzsäure in eine schwerer lösliche, gut kristallisierende Säure von derselben Zusammensetzung — die Isohexahydromellithsäure — verwandelt. Damals verglich ich schon die leichter lösliche Säure mit der

Maleïnsäure und die schwerer lösliche mit der Fumarsäure, konnte aber wegen der Unklarheit, welche zu jener Zeit über den Grund der Isomerie zwischen diesen beiden Säuren herrschte, zu keiner bestimmten Ansicht gelangen. van 't Hoff[1]) hat dann in der ersten französischen Ausgabe seiner Chemie im Raume Formelbilder gegeben, welche den Kekuléschen Modellen entsprechen und eine Erklärung für die Möglichkeit der Existenz von isomeren Polycarbonsäuren des Hexahydrobenzols geben, und endlich habe ich in der ersten Abhandlung eine entsprechende Isomerie bei den Hexahydroterephtalsäuren kennen gelehrt[2]).

Die Annahme, daß bei den leichter löslichen und gegen Salzsäure unbeständigen Formen dieser Hexahydrocarbonsäuren die Carboxyle auf der einen Seite des Ringes liegen, ist bisher nicht bewiesen, sondern nur wegen des analogen Verhaltens der Maleïnsäure vermutet worden. Da nun die letztere eine doppelte Bindung enthält, während die Hexa-

---

[1]) La chemie dans l'espace 1875, p. 41.

[2]) Herrmann erhebt in den Ber. **21**, 1953 eine Prioritätsreklamation zu gunsten van 't Hoffs, welche mich zu folgenden Bemerkungen veranlaßt. Es heißt dort: „Adolf Baeyer ist durch Überlegungen anderer Art zu einer geometrischen Konfiguration der isomeren Säuremoleküle gelangt. Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese Betrachtungen von Baeyer völlig selbstständig angestellt sind, allein ich fühle mich verpflichtet, darauf hinzuweisen, daß derjenige Teil der Überlegungen, welcher ohne weiteres allgemeine Billigung finden wird, nämlich der Nachweis der Analogie, welche zwischen den beiden isomeren Modifikationen der Hexahydroterephtalsäure einerseits und der Fumar- und Maleïnsäure andererseits besteht, in seinem ganzen Umfange mit voller Bestimmtheit und Klarheit bereits im Jahre 1875 von van 't Hoff ausgesprochen worden ist und zwar im vierten Kapitel der Schrift „La chimie dans l'espace" p. 40 und 41.

Als Beispiel für diese Art der Isomerie sind a. a. O. die ebenfalls von Baeyer entdeckten Modifikationen der Hexahydromellithsäure angeführt. Bei der deutschen Bearbeitung der van 't Hoff schen Originalschrift, bezüglich derer mir der Autor völlig freie Hand gelassen hatte, ist das betreffende Kapitel aus Gründen, die in der Vorrede erwähnt sind, ausgelassen worden."

Da man nun aus diesen Worten herauslesen kann, van 't Hoff habe zuerst auf die Ähnlichkeit des Isomeriefalles bei der Hexahydromellithsäure mit der Isomerie der Maleïn- und der Fumarsäure hingewiesen, lasse ich hier eine darauf bezügliche Stelle aus meiner sieben Jahre früher erschienenen Mitteilung über diese Säuren folgen (Ber. **1**, 118, Jahrg. 1868): „Die Umlagerung, durch welche die Isohydromellithsäure gebildet wird, erinnert an die gleichen Vorgänge bei den Derivaten der Äpfel- und der Citronensäure, der Maleïn-, Fumar-, Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure. Bei diesen Säuren ist der Vorgang nicht so leicht zu verfolgen, weil sie ungesättigt sind und dadurch die Möglichkeit der Verschiebung mannigfaltiger wird. Ebenso einfach ist aber der Übergang in die gewöhnliche Milchsäure, den die Fleischmilchsäure beim Erhitzen zeigt."

Die von Herrmann angeführte Stelle in van 't Hoffs Broschüre würde ich zitiert haben, wenn sie nicht in der deutschen Ausgabe, die mir gerade zur Hand war, gefehlt hätte. Übrigens beschränkt sich van 't Hoffs Auseinandersetzung und bildliche Darstellung auf die Schilderung und Abbildung von Kekulés Modell.

hydrobenzolcarbonsäuren gesättigte Verbindungen sind, woraus folgt, daß die Natur der Umlagerungen auch anders interpretiert werden kann, so beruht die Berechtigung zu der Annahme der Analogie wesentlich auf der Voraussetzung, daß die Ähnlichkeit in der Konfiguration des Moleküls auch in dem physikalischen und chemischen Verhalten der Substanz ihren Ausdruck findet. Aus diesem Grunde ist es auch begreiflich, daß diese Theorie angezweifelt worden ist, so sagt z. B. Anschütz[1]):

„Es will mir scheinen, daß Baeyer viel zu weit geht, wenn er aus der Ähnlichkeit einiger physikalischen Eigenschaften der beiden Hexahydroterephtalsäuren mit Fumarsäure und Maleïnsäure den Schluß zieht: folglich müssen die Strukturformeln je zweier ähnlichen Säuren sich entsprechen. Der Zusammenhang der physikalischen Eigenschaften fester Körper: Schmelzpunkt, Löslichkeit, Kristallform, mit der Struktur ist bis jetzt nur sehr wenig aufgeklärt und es ist mehr Sache des Gefühls, wie weit man bei Konstitutionsschlüssen Analogie der physikalischen Eigenschaften heranziehen zu dürfen glaubt."

Nun habe ich meine Schlüsse zwar nicht bloß aus den physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen, sondern auch aus dem Verhalten derselben beim Erwärmen mit Salzsäure gezogen, indessen will ich gern zugeben, daß eine experimentelle Bestätigung meiner Ansichten wünschenswert erscheinen mußte; ich freue mich deshalb, diese im folgenden geben zu können. Zuvor muß indessen die Stellung der Carboxyle im Hexamethylenring festgestellt werden.

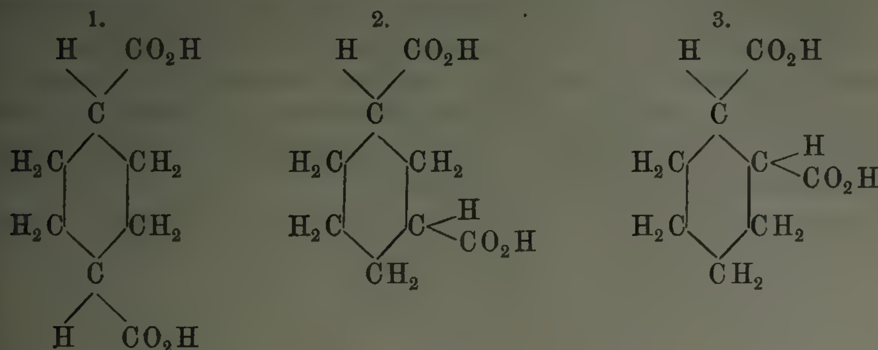
Die Carboxyle in der Hexahydrophtalsäure stehen in der Orthostellung.

Dieser Satz folgt eigentlich schon aus dem Umstande, daß die Hexahydrophtalsäure durch Reduktion der Δ^1-Tetrahydrophtalsäure entsteht, von der infolge der Ähnlichkeit im Verhalten mit der Dimethylmaleïnsäure (Pyrocinchonsäure) und der Monomethylmaleïnsäure (Citraconsäure), sowie der Bildung von Adipinsäure bei der Oxydation mit Permanganat angenommen worden ist, daß sie die Carboxyle in der Orthostellung enthält. Da man nun aber hiergegen den meiner Meinung nach allerdings nicht berechtigten Einwand machen könnte, daß beim Kochen mit Natronlauge und Natriumamalgam eine Wanderung der Carboxyle denkbar sei, so werde ich noch den Beweis geben, daß auch die fertig gebildete Hexahydrophtalsäure die Carboxyle in der Orthostellung enthält. Von stellungsisomeren Dicarbonsäuren des Hexamethylens sind drei denkbar, nämlich die Ortho-, Meta- und Paraverbindung. Von diesen drei ist nur eine imstande, ein Anhydrid zu bilden, da die Hexahydroterephtalsäure sowie die Hexahydroisophtalsäure, wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe,

---

[1]) Lieb. Ann. 254, 177.

hierzu unfähig sind. Vergleicht man nun die Formeln der drei denkbaren Säuren:



so sieht man, daß dieselben als substituierte Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure betrachtet werden können. Hierdurch erscheint es von vornherein unwahrscheinlich, daß die Säure 1 ein Anhydrid gibt, da die Adipinsäure dies nicht tut. In der Tat gibt denn auch die Hexahydroterephtalsäure, bei der ich direkt den Beweis der Parastellung gegeben habe, kein Anhydrid. Bei 2 und 3 erscheint die Anhydridbildung möglich, da sowohl Glutarsäure als auch Bernsteinsäure Anhydride liefern; bei 2 wäre es indessen denkbar, daß die Stellung der drei inneren, der Glutarsäurekette angehörigen Kohlenstoffatome als Glieder des Hexamethylenringes den Schluß des Anhydridringes unmöglich machen, während bei 3 ein solcher Grund fortfällt. Wenn daher, wie es der Fall ist, nur eine Hexahydrosäure ein Anhydrid gibt, so kann dies nur die Säure 3 sein und hiermit ist bewiesen, daß die Hexahydrophtalsäure die Carboxylgruppen in der Orthostellung enthält. Der weiter unten geführte Nachweis der vollständigen Analogie im Verhalten der Hexahydrophtalsäure und der Dimethylbernsteinsäure bildet eine weitere Bestätigung der Richtigkeit dieser Ansicht, welche nur einen speziellen Fall des schon früher von mir aufgestellten Satzes [1]) ausmacht, daß bei dem Übergang eines Benzolderivates in ein Hexahydrobenzolderivat die Stellung der Substituenten unverändert bleibt.

Der Nachweis, daß die Carboxyle in der Hexahydrophtalsäure in der Orthostellung stehen, ist ein neuer Beweis der Unrichtigkeit der Prismenformel, da die Carboxyle nach der letzteren die Meta- oder die Parastellung einnehmen müßten, und ich glaube, daß auch Ladenburg sich dieser Überzeugung nicht mehr verschließen wird. Letzterer hat übrigens in seiner jüngsten Bemerkung über Benzolformeln [2]) mehrere Äußerungen getan, die ich nicht unbeantwortet lassen kann.

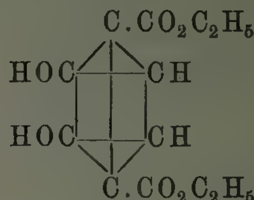
S. 1007 heißt es: „Früher hat Baeyer geglaubt, aus der Entstehung der Dioxyterephtalsäure aus Bernsteinsäure die Unrichtigkeit der Prismenformel nachweisen zu können. Ich habe dies widerlegt."

---

[1]) Ber. 19, 1799. — [2]) Ber. 23, 1007.

Ladenburg meint hiermit wahrscheinlich folgende Stelle [1]) aus seiner Notiz „Über die Konstitution des Benzols“:

„Man kann aber auch, wenn man die Wanderung eines Sauerstoffatoms zugibt (eine solche Annahme ist nicht nur zur Erklärung dieser Tatsache geeignet, sondern wird überall da notwendig, wo Orthosubstitutionsprodukte des Phenols [Phenolsulfosäure, Salicylsäure] in Paraverbindungen übergehen), für den Dioxyterephtalsäureäther folgende Formel aufstellen:



und gelangt dann zu der Prismenformel für das Benzol. Ich gebe freilich zu, daß die letzte Auffassung die wenigst einfache ist. Wenn man aber bedenkt, daß bei der Reduktion des Dioxyterephtalsäureäthers in Succinylobernsteinsäureäther durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung die C(OH)-Gruppe zu CO oxydiert werden soll, so kann ich in dieser Annahme ein gewichtiges Bedenken gegen die Prismenformel nicht finden.“

Das, was Ladenburg Oxydation nennt, ist nun nichts anderes als die tautomere Umlagerung, welche die hydroxylierte CH═CH-Gruppe erfährt; wieso diese Umlagerung, welche übrigens bei dem freien Succinylobernsteinsäureäther durchaus nicht bewiesen und sogar unwahrscheinlich ist, als Milderungsgrund für die Kühnheit in der Annahme Ladenburgs angesehen werden kann, ist mir nicht verständlich, und ich glaube daher berechtigt zu sein, trotz dieser Widerlegung auf meiner Ansicht zu beharren, daß das Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers mit der Prismenformel unvereinbar ist. Ladenburgs Widerlegung ist nur eine Behauptung, welche jeder Begründung entbehrt, da die von ihm zitierten Reaktionen, wie wohl ohne ausführliche Darlegung klar sein wird, mit den Vorgängen bei der Reduktion des Dioxyterephtalsäureäthers sowie bei der Überführung des Succinylobernsteinsäureäthers in letzteren nicht die mindeste Ähnlichkeit haben und außerdem nicht einzusehen ist, weshalb sich nicht neben dem p- auch ein o-Dioxydihydroterephtalsäureäther bildet.

Weiterhin beklagt sich Ladenburg darüber, daß ich das Argument, welches er vor 20 Jahren gegen die Kekulésche Formel geltend gemacht habe, nirgends erwähne, nämlich die Existenz von nur einer Art von Orthosubstitutionsprodukten. Dieser Vorwurf ist ebensowenig zutreffend, da die zentrische Formel ja gerade deshalb ersonnen worden ist, um diesen Umstand zu erklären, wie ich auch schon in der ersten

---

[1]) Ber. 20, 64.

Abhandlung über die Konstitution des Benzols und zwar im ersten Satze des diesem Gegenstande speziell gewidmeten Kapitels (S. 121 [1]) gesagt habe. Es heißt dort: „Kekulés erste Hypothese genügt allen Anforderungen." Kekulé sagt aber darin: „die sechs Kohlenstoffatome bilden einen völlig symmetrischen Ring" (S. 122 daselbst [1]). Unter dem Ausdruck „völlig symmetrisch", den ich, als von dem Urheber der Benzoltheorie herstammend, stets gebraucht habe (vgl. z. B. meine von Ladenburg vor ihrer Veröffentlichung kritisierte Rede zur Kekulé-Feier in den Berichten [2]), ist aber nichts anderes zu verstehen wie die Tatsache, daß es nicht zwei Orthosubstitutionsprodukte gibt. Die Idee stammt daher von Kekulé und nicht von Ladenburg, der nur das Verdienst hat, diesen Umstand besonders hervorgehoben zu haben, wie Kekulé [3]) auch anerkennt, indem er schreibt: „Daß Ladenburg und mit ihm Andere auf die mögliche Verschiedenheit der Diderivate 1,2 und 1,6 wohl allzuviel Wert legen, habe ich mehrfach zu äußern Gelegenheit genommen."

Wenn ich in der zweiten Abhandlung an der Stelle, wo ich die Kekulésche Formel mit doppelten Bindungen als ausreichend für das Verständnis der bei der Reduktion der Terephtalsäure beobachteten Erscheinungen erklärt habe, auf diesen Umstand nicht zurückgekommen bin, so lag dies daran, daß ich dort eben nicht eine Benzoltheorie geben, sondern nur diejenigen Formeln aufzählen wollte, welche zur Deutung der Natur der Hydroterephtalsäuren geeignet schienen, um später dann eine Auswahl darunter zu treffen. Da diese Stelle der zweiten Abhandlung von mehreren Fachgenossen nicht richtig verstanden worden ist, benutze ich diese Gelegenheit, um mich darüber auszusprechen und verweise im übrigen auf den Festvortrag zur Kekulé-Feier.

Experimenteller Beweis für die Analogie der geometrischen Isomerie bei der maleïnoiden und fumaroiden Hexahydrophtalsäure einerseits und der Maleïnsäure und der Fumarsäure andererseits.

Aus der van 't Hoffschen Theorie geht hervor, daß die geometrische Isomerie zwischen den beiden Hexahydrophtalsäuren durch die Vertretung des einen oder des anderen Wasserstoffatoms einer Methylengruppe zu erklären ist. Dagegen gibt diese Theorie von vornherein keinen Aufschluß darüber, bei welcher Modifikation die Carboxyle auf der einen Seite des Ringes stehen. Bei der Hexahydroterephtalsäure habe ich die Annahme gemacht, daß letzteres bei der leichter löslichen Modifikation stattfindet, ohne einen Beweis beizubringen, bei der Hexahydrophtalsäure kann derselbe jedoch unter der Voraussetzung der

---

[1]) Bd. I, S. 943 dieser Sammlung. — [2]) Ber. 23, 1272. — [3]) Lieb. Ann. 162, 85.

Richtigkeit der van 't Hoffschen Hypothese über die Konstitution der Maleïn- und Fumarsäure mit aller Strenge geführt werden.

Betrachtet man die mit den Kekuléschen Atommodellen konstruierten Modelle der beiden isomeren Hexahydrophtalsäuren von der Seite, so erscheint die Gruppe $CH(CO_2H)—CH(CO_2H)$, auf welche es hier ankommt, folgendermaßen angeordnet:

Fig. 1.

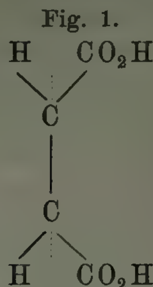
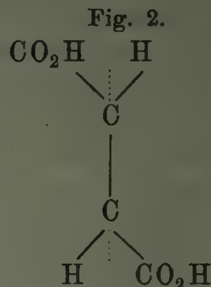


Fig. 2.

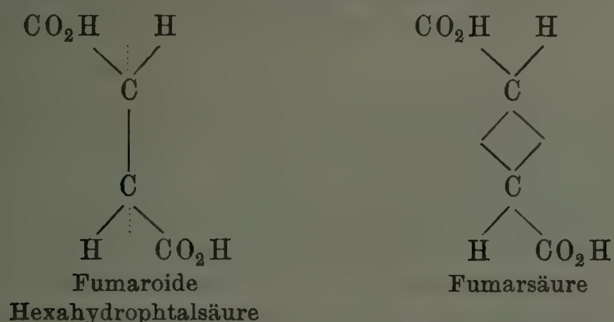


Bei Fig. 1 stehen die beiden Carboxyle auf der einen Seite des Ringes (maleïnoide oder Γ^{cis}-Form), bei Fig. 2 auf verschiedenen Seiten (fumaroide oder $\Gamma^{cistrans}$-Form). Entspricht nun, wie ich angenommen habe, die leichter lösliche und gegen Salzsäure unbeständige Form der Fig. 1, so muß dieselbe auch, da sie die Carboxyle in korrespondierender Stellung (Wislicenus) enthält, leichter ein Anhydrid geben als die durch Fig. 2 dargestellte fumaroide Form. Dies ist nun auch tatsächlich der Fall. In Fig. 2 stehen die beiden Carboxyle in nicht korrespondierender Stellung, nach Wislicenus sollten dieselben daher nicht zur Anhydridbildung fähig sein. Da nun die fumaroide Säure, mit Acetylchlorid behandelt, doch ein Anhydrid liefert, so muß man entweder annehmen, daß die Carboxyle, welche an benachbarten, durch einfache Bindung verbundenen Kohlenstoffatomen befindlich sind, entgegen der Ansicht von Wislicenus, trotz ihrer nicht korrespondierenden Stellung doch zur Anhydridbildung geeignet sind, oder daß eine Drehung der Kohlenstoffatome im Hexamethylenringe stattfindet, welche die Carboxyle in die korrespondierende Stellung bringt. Im ersteren Falle wird die Anhydridbrücke über einen weiteren Raum gespannt, im letzteren wird durch die Verdrehung der Atome eine Spannung erzeugt — wie dem auch sein mag — jedenfalls muß in dem fumaroiden Anhydrid eine größere Spannung vorhanden sein, welche eine Tendenz zur Umlagerung in das maleïnoide Anhydrid erklärlich macht. Dies ist nun auch wiederum der Fall, das fumaroide Anhydrid geht beim Erhitzen in das maleïnoide über.

Da demnach die leichter lösliche Säure die Carboxyle in korrespondierender Stellung enthält, befinden sich beide auf der einen Seite des Ringes — cis-Form —, und demgemäß enthält die schwerer lösliche Säure die Carboxyle auf beiden Seiten — cistrans-Form — q. e. d. Hiernach dürfte denn wohl auch die Annahme, daß die schwerer lösliche und gegen Salzsäure beständige Hexahydroterephtalsäure die beiden

Carboxyle auf verschiedenen Seiten des Ringes, die leichter lösliche und gegen Salzsäure unbeständige Säure dagegen auf der gleichen Seite enthält, keinem Zweifel mehr begegnen.

Nach dem Ergebnis dieser Untersuchung ist man berechtigt zu fragen, weshalb denn nicht auch die Fumarsäure selber ein Anhydrid gibt. Ein Blick auf das Modell zeigt aber, daß die räumlichen Verhältnisse hier doch ganz anders liegen, indem hier die Richtungen der Valenzen, welche die Carboxyle binden, gerade entgegengesetzt sind und einen Winkel von 180° miteinander machen, während dieser Winkel bei der fumaroiden Hexahydrophtalsäure, wo die beiden in Betracht kommenden Kohlenstoffatome nahezu in der ursprünglichen Richtung der Valenzen miteinander verbunden sind, nur wenig mehr als 109° beträgt, wie folgende Figuren zeigen, die jedoch ohne Betrachtung des Modells kein richtiges Bild der Winkelverhältnisse geben:



Fumaroide Hexahydrophtalsäure — Fumarsäure

Aus dem eben Gesagten ergibt sich für die Orthodicarbonsäuren des Trimethylens, Tetramethylens und Pentamethylens eine interessante Folgerung. Die Richtungen der mit den beiden Carboxylen verbundenen Valenzen in den fumaroiden Säuren machen nämlich immer kleinere Winkel, wie man sich am Modell leicht überzeugen kann. Der Größe dieses Winkels nach erhält man folgende Reihe:

Fumarsäure	180°
Fumaroide Orthodicarbonsäure des Trimethylens	
„ „ „ Tetramethylens	
„ „ „ Pentamethylens	. . . . etwas über 109°
„ „ „ Hexamethylens	

Man kann daher voraussagen, daß die fumaroide Orthodicarbonsäure des Trimethylens kein Anhydrid gibt, während die fumaroide Orthodicarbonsäure des Pentamethylens ebenso geneigt zur Anhydridbildung sein muß wie die fumaroide Hexahydrophtalsäure. Bei der Orthodicarbonsäure des Tetramethylens bleibt es zweifelhaft.

Dies stimmt nun auch mit den bisher gemachten Beobachtungen vollständig überein, indem E. Buchner[1]) gefunden hat, daß seine aus Acrylsäureäther und Diazoessigsäureäther erhaltene fumaroide Orthodicarbonsäure des Trimethylens mit Acetylchlorid kein Anhydrid gibt,

[1]) Ber. 23, 702.

während die maleïnoide Säure von Conrad und Guthzeit leicht ein bei 59⁰ schmelzendes Anhydrid liefert. In bezug auf die gleichen Verhältnisse bei der Orthodicarbonsäure des Tetramethylens möchte ich die Aufmerksamkeit der mit der Camphersäure arbeitenden Fachgenossen auf diesen Gesichtspunkt lenken.

Theorie der geometrischen Isomerie bei der ς-Dimethylbernsteinsäure.

Die beiden geometrisch isomeren Hexahydrophtalsäuren zeigen in ihren Beziehungen zueinander durchaus dasselbe Verhalten wie die beiden ς-Dimethylbernsteinsäuren, wie folgende Zusammenstellung zeigt, in der die schwerer lösliche und gegen Salzsäure beständige Dimethylbernsteinsäure mit Zelinsky als fumaroide, die andere als maleïnoide bezeichnet ist.

Hexahydrophtalsäuren.	ς-Dimethylbernsteinsäuren.
Die fumaroide Hexahydrophtalsäure schmilzt bei 215⁰ und gibt mit Acetylchlorid ein bei 140⁰ schmelzendes Anhydrid. Letzteres verwandelt sich beim Erhitzen in das bei 32⁰ schmelzende Anhydrid der maleïnoiden Säure, welche selbst bei 192⁰ schmilzt.	Die fumaroide Dimethylbernsteinsäure schmilzt bei 192⁰ und liefert mit Acetylchlorid ein bei 38⁰ schmelzendes Anhydrid. Letzteres verwandelt sich beim Erhitzen in das bei 87⁰ schmelzende Anhydrid der maleïnoiden Säure, welche selbst bei 120 resp. 123⁰ schmilzt.
Die maleïnoide Säure ist in Wasser leichter löslich als die fumaroide und geht beim Erhitzen mit Salzsäure in letztere über.	Die maleïnoide Säure ist in Wasser leichter löslich als die fumaroide und geht beim Erhitzen mit Salzsäure in letztere über. (Bischoff, Zelinsky, Ber. **22**, 389, 646.)

Abgesehen von dem Umstande, daß das fumaroide Anhydrid bei der Hexahydrophtalsäure höher, bei der Dimethylbernsteinsäure dagegen niedriger schmilzt als das maleïnoide, sind die Beziehungen der beiden geometrisch Isomeren zueinander in beiden Fällen vollständig gleich.

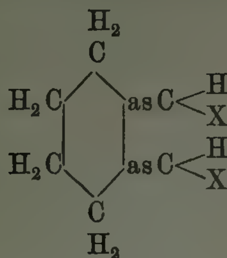
Was die Natur dieser Beziehungen betrifft, so ist dieselbe bei der Hexahydrophtalsäure, wie oben gezeigt worden ist, durch die Konfiguration des Moleküls leicht zu erklären, indem die maleïnoide Form wegen der Steifigkeit des Hexamethylenringes die Carboxyle in korrespondierender Stellung enthält, die fumaroide dagegen nicht.

Bei der Dimethylbernsteinsäure fällt die durch den Hexamethylenring bedingte Steifigkeit des Moleküls fort, die beiden inneren, der Bernsteinsäure angehörigen Kohlenstoffatome sind nach van 't Hoff frei drehbar, und es könnte demnach nur das, was Wislicenus die meistbegünstigte Stellung nennt, einen solchen Unterschied in dem Verhalten der beiden geometrisch-isomeren Formen bedingen.

Ehe wir jedoch zu der Untersuchung dieses Punktes übergehen,

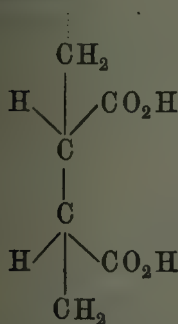
müssen wir die Frage beantworten, welchen Einfluß die Enantiomorphie auf das Verhalten dieser Säuren haben kann.

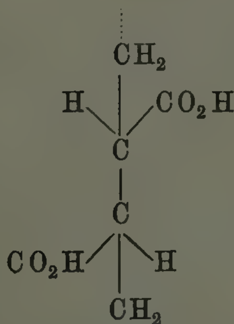
Die Dimethylbernsteinsäure muß der van 't Hoffschen Theorie gemäß ebensogut in einer aktiven und inaktiven Form auftreten können wie die Weinsäure. Dasselbe gilt auch für die Hexahydrophtalsäure, da dieselbe zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, die mit denselben Gruppen verbunden sind, wie aus der Formel dieser Säure ersichtlich ist, bei der die asymmetrischen Kohlenstoffatome mit as bezeichnet sind:

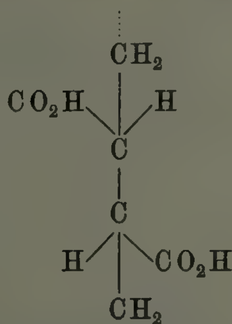


Die schwerer lösliche Säure entspricht der optisch aktiven Form, wie die Theorie es verlangt. Der Beweis ist folgender:

Das Anhydrid der schwerer löslichen Form bildet sich schwerer als das der leicht löslichen, folglich enthält letztere die Carboxyle in korrespondierender Stellung. Untersucht man nun die Gruppierung an den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen, so findet man: bei korrespondierender Stellung ist die Anordnung entgegengerichtet, bei nicht korrespondierender gleich, erstere ist also optisch inaktiv, letztere aktiv — rechts oder links —. Folgende Zeichnungen sollen dies verdeutlichen:







inaktiv, maleïnoid, leicht löslich

Optisch aktiv, als Traubensäure verbunden, fumaroid, schwer löslich.

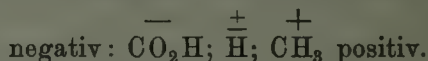
Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, daß die Schwerlöslichkeit der fumaroiden Form nur eine Folge der traubensäureartigen Natur derselben sein kann, und ebenso der hohe Schmelzpunkt des Anhydrids, da Anschütz[1]) nachgewiesen hat, daß die bei 48⁰ schmelzenden Dimethyläther der Links- und der Rechtsweinsäure beim Zusammen-

[1]) Ber. 18, 1398.

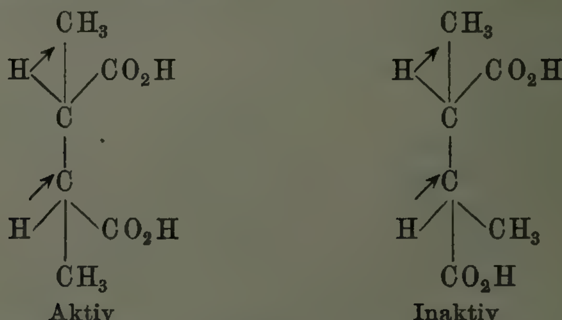
schmelzen den bei 85° schmelzenden Dimethyläther der Traubensäure liefern. Dasselbe kann natürlich auch für die Dimethylbernsteinsäure gelten.

Da nun die Zerlegung dieser Säuren nicht gelungen ist, und man daher eines jeden experimentellen Anhaltspunktes entbehrt, ist es besser, diese Merkmale bei theoretischen Betrachtungen ganz wegzulassen und nur diejenigen zu benutzen, welche von der Enantiomorphie unabhängig sind, nämlich: Leichtigkeit der Anhydridbildung, Beständigkeit des Anhydrides beim Schmelzen, Beständigkeit oder Unbeständigkeit beim Erhitzen mit Salzsäure, von denen besonders die beiden letzteren Punkte in dem vorliegenden Falle brauchbar sind.

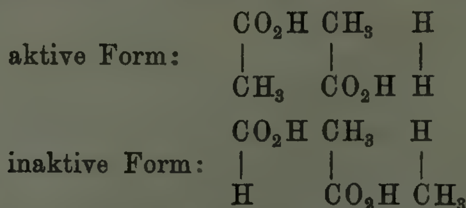
Wenn wir jetzt zur Untersuchung des Grundes, weshalb die Dimethylbernsteinsäure in den eben angegebenen Beziehungen so viel Ähnlichkeit mit der Hexahydrophtalsäure zeigt, zurückkehren, so würde die Erklärung leicht sein, wenn es gelänge, nachzuweisen, daß bei der einen Form der ersteren die Carboxylgruppen in korrespondierender, bei der anderen dagegen in nicht korrespondierender Stellung stehen. Die Wislicenussche Theorie, welche hier Anwendung finden muß, führt indessen nicht zu diesem Ergebnis. Nach Wislicenus ziehen negative Gruppen am stärksten positive an. Die Reihenfolge der in Betracht kommenden Substituenten ist nach seiner Annahme folgende:


negativ: $\overset{-}{CO_2H}$; $\overset{\pm}{H}$; $\overset{+}{CH_3}$ positiv.

Die Formeln der optisch aktiven und inaktiven Dimethylbernsteinsäuren sind nach van 't Hoff:

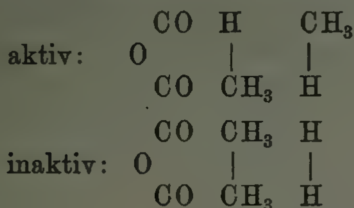


Die meistbegünstigten Stellungen [1]) sind demnach nach Wislicenus für die

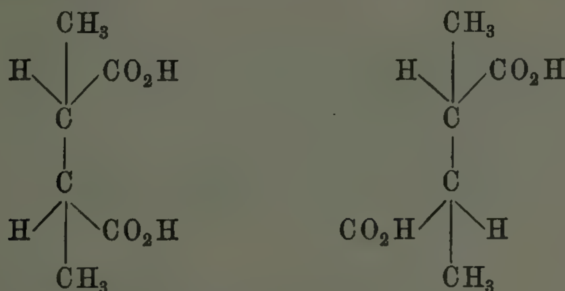


[1]) Die in korrespondierender Stellung befindlichen Gruppen sind durch einen Strich verbunden.

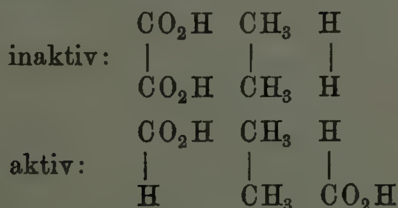
Von diesen Formeln enthält keine die beiden Carboxylgruppen in korrespondierender Stellung, bei der Anhydridbildung wird daher in beiden Fällen ein Widerstand zu überwinden sein, der wohl kaum sehr verschieden sein dürfte. Ist ferner das Anhydrid gebildet, wobei nach Wislicenus die Carboxyle in die korrespondierende Stellung treten müssen, so erhält man folgende Korrespondenzen:



Nach Wislicenus müßte nun das inaktive Anhydrid weniger beständig sein als das aktive, weil bei ihm gleichartige Gruppen korrespondieren; da nun aber alle Analogien dafür sprechen, daß das inaktive Anhydrid identisch ist mit dem maleïnoiden, welches beständig ist, so fehlt hier ebenfalls die nötige Übereinstimmung mit den Tatsachen. Diese wird dagegen vollkommen erreicht, wenn man annimmt, daß die Methylgruppen der Dimethylbernsteinsäure immer in korrespondierender Stellung bleiben. Die Konfiguration des Moleküls ist dann unter allen Umständen genau ebenso wie bei der Hexahydrophtalsäure, bei welcher der Zusammenhang des Hexamethylenringes die Korrespondenz der dem Methyl entsprechenden Methylenkette bewirkt. In der maleïnoiden Form stehen die Carboxyle dann in korrespondierender Stellung, in der fumaroiden dagegen nicht:



Die Korrespondenzen sind folgende:



Hieraus folgt, daß die inaktive Form viel leichter ein Anhydrid bilden kann als die aktive. In dem Anhydrid der letzteren werden ferner ebenso wie bei dem fumaroiden Anhydrid der Hexahydrophtal-

säure Spannungen enthalten sein, welche eine Umlagerung beim Erwärmen bewirken.

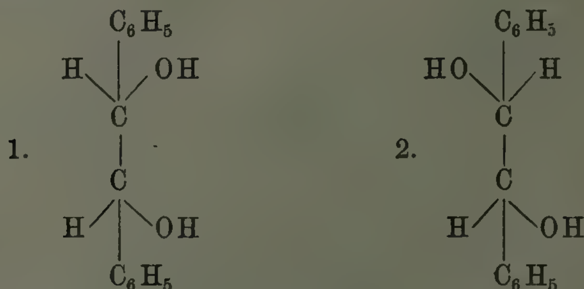
Fragt man sich nun nach dem Grunde, weshalb die Methylgruppe ein anderes Methyl stärker anziehen soll als das Carboxyl, so bietet sich leicht eine Antwort dar.

Die Festigkeit der Bindung der beiden Methylgruppen im Äthan ist so groß, daß man sich nicht in Widerspruch mit den Tatsachen setzt, wenn man annimmt, daß sie viel größer ist als die von Methyl mit Carboxyl in der Essigsäure. Macht man nun die Hypothese, daß die Fernewirkung (innermolekulare Attraktion von Wislicenus) eine Kraft ist, die der chemischen Affinität bei direkter Bindung ähnlich ist, so ergibt sich das gewünschte Resultat.

Wislicenus' Theorie würde demnach, wenn die eben vorgetragene Hypothese sich bestätigt, wozu selbstverständlich die Vergleichung einer größeren Anzahl verschiedenartiger Fälle notwendig ist, eine kleine Änderung erleiden müssen, indem an die Stelle seiner etwas an die elektrochemische Spannungstheorie erinnernden Reihe eine andere zu setzen wäre, in welcher die Stärke der Fernewirkung der Größe der Nahewirkung (chemische Affinität) entspricht. Ja es könnte vielleicht auch dahin kommen, daß man bei der Schwierigkeit, die Größe der Nahewirkung zu bestimmen, umgekehrt wie es Wislicenus getan, zunächst aus dem Verhalten des Körpers die meistbegünstigte Stellung, daraus die Größe der Fernewirkung und endlich aus letzterer die der Nahewirkung ableitet.

Theorie der Hydrobenzoine.

Wendet man dasselbe Prinzip zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens der beiden geometrisch isomeren Hydrobenzoine an, so erhält man ebenfalls ein sehr befriedigendes Resultat. Die meistbegünstigte Stellung wird bei diesen Körpern diejenige sein, wo Phenyl mit Phenyl korrespondiert. Die van 't Hoffschen Formeln gestalten sich dann folgendermaßen:



Das Isohydrobenzoin [1]) liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure mehr Anhydrid als das Hydrobenzoin, es entspricht daher der

[1]) Vgl. Zincke, Theoretische Betrachtungen usw., Lieb. Ann. 198, 191.

Formel 1 und ist die inaktive, maleïnoide Form, während 2 die Konfiguration des fumaroiden Hydrobenzoins repräsentiert. Das Anhydrid der fumaroiden Form (Hydrobenzoinanhydrid) muß labil sein, das der maleïnoiden (Isohydrobenzoinanhydrid) stabil. Dementsprechend liefert letzteres bei der Behandlung mit PCl_5 nur ein Stilbenchlorid, ersteres aber — wahrscheinlich weil dabei das Anhydrid selbst zum Teil in das andere übergeht — zwei isomere. Daß jedes von den beiden Stilbenchloriden beide Arten von Hydrobenzoin gibt, stimmt durchaus mit den Beobachtungen überein, die ich bei der Hexahydroterephtalsäure gemacht habe. Es wurde da nämlich gefunden, daß eine jede Substitution, welche an den mit Carboxyl behafteten Kohlenstoffatomen vor sich geht, eine teilweise Umwandlung der fumaroiden in die maleïnoide und der maleïnoiden in die fumaroide Form zur Folge hat. Die Theorie der Hydrobenzoine scheint mir demnach — so weit ich die Sache übersehe — vollständig mit der der Dimethylbernsteinsäure übereinzustimmen und durch die oben gemachte Hypothese ihre Erklärung zu finden.

Experimenteller Teil.

Dihydrophtalsäure; von H. Astié[1]).

Graebe und Born haben bekanntlich im Jahre 1867[2]) eine Dihydrophtalsäure beschrieben, welche durch 8- bis 14tägige Behandlung von mittelst Soda gelöster Phtalsäure mit Natriumamalgam in der Kälte erhalten wurde. Als ich diesen Versuch genau nach ihrer Vorschrift wiederholte, bekam ich nach 14 Tagen eine Substanz, in der sich neben Di- auch Tetrahydrosäure nachweisen ließ; ich glaube daher, daß Graebe und Born ein solches Gemenge unter den Händen gehabt haben, eine Vermutung, die durch das Verhalten ihrer Säure eine weitere Bestätigung findet.

Das Verfahren, welches Baeyer[3]) zur Reduktion der Phtalsäure angewendet hat, liefert, wie später gezeigt werden wird, gar keine Dihydrosäure, sondern nur ein Gemenge isomerer Tetrahydrosäuren mit mehr oder weniger Hexahydrosäure. Es mußte daher ein neuer Weg zur Darstellung der Dihydrosäure eingeschlagen werden.

Behandelt man in Wasser suspendierte Phtalsäure mit Natriumamalgam, so findet die Reduktion äußerst schnell statt, aber es wird neben der Bildung von Dihydrosäure auch die Carboxylgruppe angegriffen, wie aus der Bildung von Phtalid und einer schwerlöslichen, wahrscheinlich der Diphtalylreihe angehörigen Säure hervorgeht. Einen ähnlichen Verlauf nimmt die Reaktion bei fortwährendem Einleiten von Kohlensäure in eine mit Natron neutralisierte und mit Natriumamalgam versetzte Lösung. Es geht hieraus hervor, daß bei der Reduktion des

[1]) H. Astié, über die Reduktionsprodukte der Phtalsäure. Inauguraldissertation, München 1888. — [2]) Lieb. Ann. 142, 330. — [3]) Ber. 19, 1807.

sauren Salzes der Phtalsäure stets die Carboxyle angegriffen werden, ein Verhalten, welches auch die von Graebe und Born beobachtete Braunfärbung erklärt, die nie eintritt, wenn man in neutraler Lösung arbeitet. Diese Forscher haben nämlich zur Lösung von 1 Tl. Phtalsäure nur 1 Tl. kristallisierte Soda verwendet und also mit einer Lösung des sauren Salzes operiert, da 1 Tl. Phtalsäure zur Bildung des Dinatriumsalzes 1,8 Tle. kristallisierte Soda erfordert.

Bei den Versuchen zur Ermittelung geeigneter Bedingungen stellte sich nun ferner heraus, daß die Gegenwart von kohlensaurem Natron merkwürdigerweise beschleunigend auf den Gang der Reduktion einwirkt, indem eine mit Natronlauge neutralisierte Lösung der Phtalsäure viel langsamer reduziert wird. Denselben hemmenden Einfluß hat auch die Anhäufung von Ätznatron in der Flüssigkeit.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen wurde folgender Weg zur Darstellung der Dihydrophtalsäure eingeschlagen, der eine fast quantitative Ausbeute liefert.

60 g Phtalsäureanhydrid werden mit 120 g kristallisierter Soda und 420 g Wasser gelöst und der auf Zimmertemperatur gebrachten Flüssigkeit 250 g 3 proz. Natriumamalgam hinzugefügt. Sobald dies verbraucht ist, was etwa einen halben Tag dauert, wird mit Kohlensäure gesättigt, dann wieder 250 g Natriumamalgam eingetragen, nach Verbrauch desselben wieder Kohlensäure eingeleitet und hiermit abwechselnd fortgefahren, bis 1500 g Amalgam verbraucht sind. Häufiges Umrühren wirkt beschleunigend. Das Ende der Reaktion, welches nach 5 Tagen einzutreten pflegt, wird nach Graebe und Born mittelst Bleiacetat erkannt, indem die Bleisalze der Hydrophtalsäuren in Essigsäure leichter löslich sind als das phtalsaure Blei. Da letzteres indessen in essigsaurem Natron etwas löslich ist und andererseits dihydrophtalsaures Blei bei größerer Konzentration sehr bald wieder aus der essigsauren Lösung auskristallisiert, so muß man, um Irrtümer zu vermeiden, etwa folgendermaßen verfahren.

Drei bis vier Tropfen der stark alkalischen Flüssigkeit werden mit vier bis fünf Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit etwa 2 ccm Äther extrahiert. Von dieser ätherischen Flüssigkeit nimmt man circa 1 ccm, löst den nach Verjagen des Äthers bleibenden Rückstand in vier bis fünf Tropfen Wasser und versetzt mit einem Tropfen Bleizuckerlösung. Es entsteht ein voluminöser Niederschlag, der sich durch zwei Tropfen 50 proz. Essigsäure in Lösung bringen läßt, wenn keine Phtalsäure mehr vorhanden ist. Der Zusatz von mehr Essigsäure ist zu vermeiden, da das phtalsaure Blei in viel verdünnter Essigsäure löslich ist. Die Permanganatprobe ist wegen der leichten Löslichkeit der Phtalsäure nicht so sicher.

Wenn die Phtalsäure verschwunden ist, wird die stark alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt, mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und nach einigem Stehen filtriert.

Die durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene Säure wird endlich nach einigen Stunden abfiltriert und auf der Saugpumpe gewaschen.

Die so erhaltene Säure enthält kleine Mengen einer leichter löslichen Säure, die durch Umkristallisieren aus heißem Wasser entfernt werden kann. In der Regel erhält man schon nach der ersten Kristallisation gut ausgebildete Kristalle, ist dies nicht der Fall, so muß die Operation wiederholt werden. Die Ausbeute beträgt an roher Säure 100 Proz. des Anhydrids, nach dem Umkristallisieren etwa 85 Proz. Die Dihydrophtalsäure kristallisiert aus Wasser in schönen glänzenden Kristallen, die bei schnellem Erhitzen bei 215° schmelzen und nach Muthmann und Ramsay[1]) dem asymmetrischen Kristallsystem angehören. Die Säure von Graebe und Born[2]) soll nach Rammelsberg in Tafeln, die dem monosymmetrischen System angehören, kristallisieren. Da die unvollkommene Ausbildung der Kristalle indessen eine genaue Messung nicht zuließ, kann man diese Angaben nicht zur Entscheidung der Frage über die Identität dieser beiden Säuren benutzen. Dagegen sprechen die Zahlen, welche Graebe und Born für die Löslichkeit der Säure in Wasser angeben, deutlich für die Verschiedenheit derselben:

1 Tl. Hydrophtalsäure löst sich
nach Graebe und Born in 102 Tln. kaltem, in 14 Tln. kochendem Wasser
" Astié " 208 " " " 16 " " "

Es ergibt sich hieraus ferner, daß die Dihydrophtalsäure sehr viel schwerer löslich als die Phtalsäure ist, welche nach Graebe[3]) bei 14° 185 Tle. und bei 99° 5,5 Tle. Wasser zur Lösung erfordert. Die Lösung der Dihydrophtalsäure in Soda wird durch Permanganat momentan braun gefärbt.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten:

I.	0,1814 g	gaben	0,3794	CO_2	und	0,0821 H_2O.
II.	0,1743 "	"	0,3665	"	"	0,0787 "
III.	0,1921 "	"	0,4012	"	"	0,0879 "

	Berechnet für $C_8H_8O_4$	Gefunden I	II	III
C	57,14	57,04	57,38	56,95
H	4,76	5,02	5,01	5,08

Salze der Dihydrophtalsäure (Astié).

Das Verhalten der Dihydrophtalsäure gegen Basen und Salze ist im allgemeinen von dem der Säure von Graebe und Born nicht erheblich verschieden gefunden worden. Bemerkenswert ist der Umstand, daß die Säure fast gar keine Neigung besitzt, mit den Alkalien neutrale

[1]) Kristallographische Untersuchung der Phtalsäure, Zeitschr. f. Kristallographie 17, 73. — [2]) Lieb. Ann. 142, 335. — [3]) Lieb. Ann. 238, 321.

Salze zu geben. Graebe und Born führen zwar neutrale Kali- und Natronsalze an, ohne sie indessen näher zu beschreiben. Mir gelang die Darstellung derselben nicht. Jedesmal, wenn ich die neutrale Lösung der Alkalisalze über Schwefelsäure stehen ließ, bildeten sich zwar Kristalle, dieselben reagierten aber sauer, während die Mutterlauge stark alkalisch geworden war. Das Ammoniumsalz gab beim Stehen über Ätznatron ebenfalls ein saures Salz. Es ist mir nur einmal gelungen, ein neutral reagierendes Natronsalz zu erhalten, als ich die ausgeschiedenen Kristalle des sauren Salzes durch Erwärmen wieder in der Mutterlauge löste. Beim Stehen über Nacht hatte sich ein Netz von Fäden gebildet, die neutral reagierten. Als ich aber den Versuch in größerem Maßstabe wiederholen wollte, gelang er mir nicht.

Die sauren Kali- und Natronsalze kristallisieren in Blättern, das letztere in meßbaren Kristallen. Das Barytsalz verhielt sich anders als das von Graebe und Born dargestellte, indem es umgekehrt, wie diese Forscher angeben, in heißem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem. Das beim Erwärmen einer konzentrierten Lösung sich abscheidende Salz ist wasserfrei und enthält 45,05 Proz. Ba, berechnet für das neutrale Salz 45,21 Proz. Ba. Von diesem Salze lösen bei Zimmertemperatur 100 Tle. Wasser 5,31 Tle., bei Siedetemperatur jedoch nur 1,28 Tle.

Das saure Barytsalz kristallisiert in Blättern, die viel schwieriger in Wasser löslich sind.

Das neutrale Kalksalz kristallisiert in schwer löslichen Nadeln, das saure in leichter löslichen Blättern.

Das Bleisalz verhält sich so, wie Graebe und Born es angeben.

Wenn die Eigenschaften der Salze nicht erheblich von den von Graebe und Born dargestellten abweichen, so liegt dies wohl hauptsächlich daran, daß die Salze der verschiedenen Hydrophtalsäuren sich ziemlich ähnlich sind und überhaupt keine prägnanten Eigenschaften besitzen.

Dimethyläther der Dihydrophtalsäure (Astié).

Graebe und Born geben an, daß bei der Behandlung ihrer Säure mit Salzsäure und Alkohol sehr bald der Geruch nach Benzoesäureäther auftrat und beim Fraktionieren des gebildeten Äthers der größte Teil beim Siedepunkt des Benzoesäureäthers überging. Bei der Wiederholung dieses Versuches mit meiner Säure konnte das Auftreten des charakteristischen Geruches des Benzoesäureäthers weder vor noch nach der Destillation beobachtet werden. Bei der Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck stieg das Thermometer plötzlich von 110 bis 250° und dann destillierte der größte Teil von 250 bis 260° über. Da der Siedepunkt des Benzoesäuremethyläthers bei 195° liegt, konnte dieser Körper nicht gebildet worden sein.

Hierfür spricht auch die Analyse des unter gewöhnlichem Druck destillierten Äthers, welche zeigt, daß nur eine geringfügige Zersetzung eingetreten sein kann.

Berechnet für $C_6H_6(CO_2CH_3)_2$		Gefunden
C	61,22	60,65
H	6,12	6,78

Auch bei der Verseifung des rohen und des destillierten Äthers konnte keine Spur von Benzoesäure wahrgenommen werden. Sollte vielleicht der Umstand, daß Graebe und Born bei der Reduktion eine Lösung des Mononatriumphtalates angewendet haben, an dieser Differenz im Verhalten schuld sein? Eine Verunreinigung mit Tetrahydrophtalsäure würde wenigstens das Auftreten von Benzoesäureäther nicht erklären, da die Äther derselben ebenfalls unzersetzt destillierbar sind. Diese Auffassung findet eine weitere Bestätigung in dem Umstande, daß Graebe und Born bei der weiteren Behandlung ihrer Hydrophtalsäure mit Natriumamalgam in der Hitze das Eintreten von Harzbildung beobachteten, was bei dem von mir angewendeten Verfahren nie eintritt.

Verhalten der Dihydrosäure gegen Phosphorpentachlorid (Astié).

Graebe und Born haben bei starkem Erhitzen ihrer Säure mit Phosphorpentachlorid Benzoylchlorid erhalten. Erwärmt man meine Säure nur mäßig mit diesem Reagens und vertreibt das Phosphoroxychlorid durch einen trockenen Luftstrom, so sublimiert Phtalsäureanhydrid. Diese Versuche haben indessen wenig Wert, da die Hydrophtalsäuren gegenüber dem Phosphorpentachlorid eine geringe Beständigkeit zeigen.

Dihydrobromid der Dihydrophtalsäure (Astié).

Die Dihydrophtalsäure verhält sich gegen Bromwasserstoff und Brom ebenso, wie die Dihydroterephtalsäure.

Wenn man Dihydrophtalsäure mit bei 0^0 gesättigter wässeriger Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur zehn Stunden lang erhitzt, ist alle Dihydrosäure verschwunden, wovon man sich durch die Permanganatreaktion überzeugen kann. Die Flüssigkeit setzt nach dem Verdünnen mit Wasser ziemlich viel Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser schöne, bei 215^0 schmelzende Blättchen bilden.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2044 g Substanz, mit Kalk geglüht; verbraucht 12,40 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

Berechnet für $C_8H_{10}Br_2O_4$		Gefunden
Br	48,48	48,53

Wenn man diese Säure sehr langsam aus Wasser auskristallisieren läßt, so bilden sich größere Kristalle, die ein Molekül Wasser enthalten. Diese Kristalle schmelzen bei 200°. Die Analyse derselben ergab:

0,2048 g Substanz, mit Kalk geglüht; verbraucht 11,75 ccm $^{1}/_{10}$-Normalsilberlösung.

Berechnet für $C_8H_{10}Br_2O_4 + H_2O$		Gefunden
Br	45,97	45,89

0,2018 g Substanz verloren bei sechsstündigem Erhitzen auf 110° 0,0105 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5,17	5,20

Diese Zahlen zeigen, daß die Dihydrophtalsäure 2 Mol. Bromwasserstoff addiert. Dementsprechend ist die Säure auch gegen Permanganat ziemlich beständig. Die beiden Bromatome stehen nicht in der Orthostellung, da Eisessig und Zinkstaub Hexahydrophtalsäure erzeugt.

Dibromid der Dihydrophtalsäure (Astié).

Läßt man die fein gepulverte Säure in Portionen von 0,5 g auf Uhrgläsern 50 Stunden im Bromdampf bei Abschluß von Licht stehen, so nimmt die Säure etwas mehr als 2 At. Brom auf. Die gelbe Masse wird mit schwefliger Säure entfärbt und aus heißem verdünntem Weingeist umkristallisiert. Die Säure schmilzt bei 185°, zersetzt sich aber schon bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade. Im Vakuum getrocknet, gab sie bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1951 g Substanz gaben 0,2229 AgBr.

Berechnet für $C_8H_8Br_2O_4$		Gefunden
Br	48,78	48,61

Von Permanganat wird die Säure, wenn auch nicht so rasch wie die Dihydrosäure, zerstört, was beweist, daß noch eine doppelte Bindung vorhanden ist. Eisessig und Zinkstaub regenerieren Dihydrophtalsäure. Daß letztere übrigens nur zwei und nicht 4 At. Brom aufnimmt, kann nicht auffallen, da die Äther der Dihydroterephtalsäuren, bei denen die doppelten Bindungen zusammenhängen, nach Herb auch nur 2 At. Brom aufnehmen, und die stabile freie Dihydroterephtalsäure im festen Zustande überhaupt gar kein Brom addiert.

Bromid des Dihydrophtalsäuremethyläthers.

Mit Brom verbindet sich der Methyläther unter sehr starker Erwärmung. Das nach einigem Stehen halb kristallinisch gewordene Produkt liefert nach dem Absaugen des flüssig gebliebenen Teiles durch eine Tonplatte beim Umkristallisieren aus Holzgeist schöne Prismen vom Schmelzpunkt 119°. Vielleicht bietet die Behandlung dieser noch nicht näher untersuchten Produkte ein Mittel dar, um zu entscheiden, ob die Dihydrophtalsäure wirklich ein einheitliches Produkt ist, was bisher

noch nicht hat festgestellt werden können. Graebe und Born haben beim Erhitzen einer mit Brom versetzten wässerigen Lösung ihrer Säure Benzoesäure und Phtalsäure erhalten. Da wahrscheinlich bei der Einwirkung des Broms auf eine wässerige Lösung dieser ungesättigten Säuren stets ähnliche gebromte Oxysäuren, wie die von mir vor langer Zeit aus Tetrahydrophtalsäure erhaltene Brommalophtalsäure [1]), entstehen, so hat diese Zersetzung nichts auffallendes. In der Tat konnte Herr Astié bei der entsprechenden Behandlung seiner Säure ebenfalls das Auftreten von Benzoesäure nachweisen.

Versuche, die Dihydrophtalsäure in eine isomere Säure überzuführen.

Da die Konstitution der Dihydrophtalsäure aus der Natur ihrer weiteren Reduktionsprodukte wegen der Möglichkeit von Umlagerungen nicht erschlossen werden kann und es andererseits nicht gelang, nach den bei den Hydroterephtalsäuren mit Erfolg angewendeten Methoden die Tetrahydrosäuren in Dihydrosäuren zu verwandeln, so wurde versucht, die Dihydrosäure direkt in isomere Säuren zu verwandeln.

Es stellte sich dabei heraus, daß diese Säure sehr stabil ist und von Alkalien und Säuren nur schwierig angegriffen wird. Kocht man die Lösung in Natronlauge ein, so scheidet sich das Natronsalz unverändert aus. Bei öfterem Wiederholen dieser Operation konnte nach Behandlung mit Acetylchlorid und Sodalösung ein etwa bei 30° schmelzendes Anhydrid isoliert werden. Die Lösung in Kalilauge färbt sich beim Einkochen gelb. Beim Einkochen mit Phosphorsäure wird eine leichter lösliche Säure erhalten. Ebenso wirkt konzentrierte Salzsäure beim Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr auf Wasserbadtemperatur. Nach dem Erkalten schieden sich chlorhaltige Kristalle aus, Äther extrahierte aus der mit Wasser verdünnten Mutterlauge ein chlorhaltiges Öl. Ob neben diesen chlorhaltigen Säuren eine isomere Dihydrosäure gebildet wird, konnte bisher nicht konstatiert werden. Phtalsäure und Benzoesäure waren ebenfalls nicht nachzuweisen. Versuche in dieser Richtung sind übrigens noch im Gange.

Versuche, ein Anhydrid der Dihydrophtalsäure darzustellen.

Die Dihydrophtalsäure ist das einzige Reduktionsprodukt der Phtalsäure, welches mit Acetylchlorid kein Anhydrid gibt. Ehe man jedoch aus dieser merkwürdigen Tatsache einen theoretischen Schluß ziehen kann, muß festgestellt werden, ob die Dihydrophtalsäure überhaupt auch mit anderen wasserentziehenden Mitteln kein Anhydrid gibt, oder ob nur die Bildung von Kondensationsprodukten mit Acetylchlorid die Anhydridbildung verhindert. Letzteres ist mir wahrscheinlicher. Die

---

[1]) Lieb. Ann. **166**, 353.

Säure löst sich in der Kälte sehr langsam, in der Wärme ziemlich leicht in Acetylchlorid auf. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt eine farblose, gummiartige Masse, die sich bei längerem Stehen oder Erwärmen gelb färbt. In kohlensaurem Natron löst sich dieselbe mit gelber Farbe vollständig auf. Was dabei gebildet wird, ist noch nicht ermittelt, unveränderte Dihydrosäure konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Beim Erhitzen entwickelt das ursprüngliche Produkt Essigsäuredämpfe, zugleich sublimiert etwas Phtalsäure, während der Rest verkohlt.

Ebensowenig konnte das Anhydrid durch Erhitzen der Säure dargestellt werden. Bei vorsichtigem Erwärmen über den bei 215° liegenden Schmelzpunkt schmilzt ein Teil der Säure und erstarrt dann wieder. Bei stärkerem Erhitzen destillieren Phtalsäureanhydrid und Benzoesäure über, Wasser wird dabei verhältnismäßig wenig gebildet.

Die Unfähigkeit der Säure, mit Acetylchlorid ein Anhydrid zu geben, ist von großer praktischer Wichtigkeit, weil sie sich dadurch von der Phtalsäure und allen anderen bekannten Hydrophtalsäuren leicht und quantitativ trennen läßt. Man braucht zu diesem Zwecke nur das Säuregemisch in Acetylchlorid zu lösen und den nach Verjagen des letzteren bleibenden Rückstand in ätherischer Lösung mit einer ganz konzentrierten wässerigen Pottaschelösung zu behandeln, von der nur die Verbindung der Dihydrosäure mit Acetylchlorid, aber nicht die Anhydride aufgenommen werden. Beim Erwärmen der Säure mit Phosphoroxychlorid und Zersetzen der Lösung durch Aufgießen auf Eis wurde ein bei circa 120° schmelzendes Anhydrid erhalten, von dem es dahingestellt bleiben muß, ob es wirklich ein Anhydrid der unveränderten Säure ist. Die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes, mit der ich noch beschäftigt bin, wird diese Frage wohl entscheiden, welche von allgemeinerem Interesse ist, da man nicht einsehen kann, weshalb nur diese eine Hydrophtalsäure nicht imstande sein soll, ein Anhydrid zu bilden.

Tetrahydrophtalsäuren.

Herr Astié hat sich auf meine Veranlassung auch mit dem Studium der Tetrahydrosäuren beschäftigt und gefunden, daß beim Kochen mit Natriumamalgam sowohl aus Phtalsäure als auch aus Dihydrophtalsäure stets Tetrahydrosäuren gebildet werden, wonach meine Angabe[1]), daß hierbei Dihydrosäure erhalten wird, zu korrigieren ist. Seine Versuche, diese Säuren durch Umkristallisieren oder Darstellung von Salzen zu trennen, hatten indessen keinen befriedigenden Erfolg, es gelang dies erst durch die Darstellung der Anhydride, deren Eigenschaften sowohl die Isolierung der einzelnen Säuren als auch ihre Umwandlung ineinander in höchst eleganter Weise ermöglichten.

---

[1]) Ber. **19**, 1807.

In bezug auf die Ausführung der Reduktion ist zu bemerken, daß es auch hier vorteilhaft war, die Säure anstatt mit Natronlauge mit Soda zu neutralisieren und immer nur kleine Mengen — etwa 5 g — in Arbeit zu nehmen. Die Phtalsäure erforderte in der Regel drei-, die Dihydrophtalsäure zweistündiges Kochen. Das Hauptprodukt ist in beiden Fällen die Δ^2-Tetrahydrosäure, die Phtalsäure liefert daneben kleinere, die Dihydrophtalsäure größere Mengen von Δ^4-Tetrahydrosäure. Ferner bilden sich in beiden Fällen leichter lösliche Säuren, deren Natur noch nicht festgestellt ist.

Δ^2-Tetrahydrophtalsäure.

Aus dem eben Gesagten ergibt sich, daß es für die Darstellung der Δ^2-Tetrahydrosäure am einfachsten ist, von der Phtalsäure auszugehen. Will man daneben die Δ^4-Säure gewinnen, so empfiehlt sich die Anwendung der Dihydrosäure.

5 g Phtalsäureanhydrid und 10 g kristallisierte Soda werden in einem Rundkolben von 300 ccm Inhalt in 35 ccm Wasser gelöst, 150 g 3proz. Natriumamalgam auf einmal hinzugesetzt und am Rückflußkühler gekocht, bis das Amalgam verschwunden ist, was in den meisten Fällen drei Stunden erfordert. Die Flüssigkeit wird darauf mit Salzsäure schwach angesäuert, zur Abscheidung der Kieselsäure über Nacht stehen gelassen, filtriert und schließlich mit einem Überschuß verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die ausgefällte Tetrahydrosäure wird schließlich nach dem Absaugen der Mutterlauge und Waschen mit möglichst wenig Wasser getrocknet.

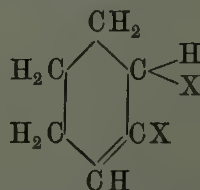
Bei Anwendung von Dihydrophtalsäure nimmt man 5 g Säure, 8,5 g kristallisierte Soda und 100 g Amalgam, und verfährt wie oben. Das Amalgam ist in der Regel nach zwei Stunden verschwunden.

Zur Entfernung der Δ^4-Säure wird die gut getrocknete und fein zerriebene Substanz mit der $3^1/_2$ fachen Menge Acetylchlorid übergossen und in einer mit einem Glasstopfen versehenen Flasche im Sommer einen, im Winter zwei Tage stehen gelassen. Darauf wird das Ungelöste abgesaugt, mit Äther gewaschen und zur Gewinnung der Δ^4-Säure aus Wasser umkristallisiert. Diese Trennungsmethode beruht darauf, daß die Δ^2-Säure schon in der Kälte von Acetylchlorid in Anhydrid verwandelt und aufgelöst wird, während die Δ^4-Säure unangegriffen bleibt.

Das Filtrat wird darauf zur Entfernung des Acetylchlorids bei gelinder Wärme unter Vermeidung des Zutrittes von Wasserdämpfen zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit einer ganz konzentrierten Lösung von Pottasche geschüttelt, bis eine herausgenommene Probe der ätherischen Lösung die Pottaschelösung nicht mehr gelb färbt. Dies hat zum Zweck, etwa vorhandene Dihydrosäure zu entfernen. Man filtriert jetzt die ätherische Lösung, destilliert den Äther ab und kristallisiert den Rückstand aus Wasser um. Die so

erhaltene Säure enthält noch geringe Mengen einer leichter löslichen Säure, welche durch Umkristallisieren aus Wasser, oder besser durch fraktionierte Fällung entfernt werden kann. Zu letzterem Zweck löst man die Säure in dem gleichen Gewicht Wasser durch Zusatz einer möglichst geringen Menge Natronlauge auf und fällt dann fraktioniert mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Untersucht man die einzelnen Fraktionen mit dem Mikroskop, so findet man, daß die ersten Portionen aus einheitlichen gut ausgebildeten Prismen — der Δ^2-Tetrahydrosäure — bestehen, denen sich ganz zuletzt kleine Blättchen beimengen. Die letzteren Portionen, zusammen mit dem ätherischen Extrakt der resultierenden Mutterlauge, können zur Gewinnung der leichter löslichen Säure dienen, deren Untersuchung noch auszuführen ist, ebenso auch die beim Umkristallisieren der rohen Säure, sowie bei der Ausfällung der rohen Säure resultierenden Mutterlaugen. Die Δ^2-Tetrahydrosäure schmilzt wie die Dihydrosäure bei 215° [1]), löst sich bei circa 10° in 114 Tln. kaltem Wasser und kristallisiert daraus in gut ausgebildeten Kristallen.

Als feines Pulver auf einem Uhrglase Bromdämpfen ausgesetzt, färbt sich die Säure hellgelb und ist nach 50 stündiger Einwirkung in ein gesättigtes Bromid übergeführt, welches nicht mehr auf Permanganat einwirkt. Nach Behandlung mit schwefliger Säure schmilzt dieses Bromid etwa bei 225°. Der mit Holzgeist und Salzsäure dargestellte Methyläther ist ein farbloses Öl, das mit Brom ein aus Ligroin sehr schön kristallisierendes Bromid vom Schmelzpunkt 73 bis 74° bildet. Daneben entsteht ein Öl. Die Säure ist sehr stabil und wird durch Kochen mit konzentrierter Natron- oder Kalilauge nicht verändert. Da ihre Konstitution nach der weiter unten gegebenen Auseinandersetzung aller Wahrscheinlichkeit nach folgende ist:



sollte man erwarten, daß sie bei der Oxydation mit Permanganat Glutarsäure liefert. Dieselbe hat aber nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden können.

Die in Soda gelöste Δ^2-Tetrahydrosäure zersetzt Permanganat momentan. Zur Oxydation im größeren Maßstabe wurde folgendermaßen verfahren: Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 10 g Säure und 40 g kristallisierter Soda in einem Liter Wasser wurde unter be-

[1]) Bei schnellem Erwärmen. Der Schmelzpunkt ist bei allen diesen Säuren wegen Anhydridbildung von der Art des Erhitzens abhängig, vgl. Graebe, Lieb. Ann. 238, 321.

ständigem Umrühren mit einem Rührwerk so lange 3 proz. Permanganatlösung zugetropft, bis die violette Färbung längere Zeit bestehen blieb. Hierzu waren 33 g Permanganat erforderlich. Darauf wurde etwas Alkohol zugefügt und auf dem Wasserbade gelinde bis zur Entfärbung erwärmt. Das abfiltrierte Hyperoxyd wurde darauf mit Wasser ausgekocht, die vereinigten Flüssigkeiten mit Essigsäure neutralisiert, eingedampft und zur Entfernung der Oxalsäure mit Calciumacetat versetzt. Hierauf wurde die vom abgeschiedenen oxalsauren Kalk abfiltrierte Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, zur Verjagung der Essigsäure vollständig zur Trockene gebracht, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angerührt und ausgeäthert.

Da das Produkt nicht kristallisierte, wurde es noch einmal in Soda gelöst und kochend mit einem Male mit Permanganat bis zur Violettfärbung versetzt; darauf wurde das überschüssige Permanganat durch Alkohol sofort entfernt, nachdem man sich überzeugt hatte, daß Glutarsäure diese Behandlung verträgt. Die Flüssigkeit wurde nun ebenso wie oben behandelt, die Oxalsäure entfernt und ausgeäthert. Aus dem Sirup kristallisierte jetzt Bernsteinsäure — Schmelzpunkt 180° — heraus. Die Masse wurde jetzt mit Äther zur Entfernung der auskristallisierten Bernsteinsäure behandelt, das Extrakt in das Barytsalz verwandelt, und durch wiederholtes Eintrocknen und Wiederaufnehmen mit wenig Wasser das schwerlösliche bernsteinsaure Baryum entfernt. Schließlich hinterblieb hierbei ein in Warzen kristallisierendes, sehr leicht lösliches Baryumsalz, aus dem eine sirupartige Säure abgeschieden werden konnte; in dem Sirup bildeten sich bei längerem Stehen Kristalle, die bei 96° anfingen zu schmelzen, aber erst bei 193° vollständig geschmolzen waren. Da die Glutarsäure bei 97,5° schmilzt, ist es also wohl möglich, daß sich dieselbe gebildet hat, bestimmt kann es aber nicht behauptet werden.

Der Verlauf der Oxydation scheint mir demnach so zu sein, daß sich zunächst eine kompliziertere Säure bildet, welche bei weiterer Oxydation hauptsächlich Bernsteinsäure liefert. Trotz dieses negativen Resultates zweifle ich indessen aus den weiter unten angegebenen Gründen durchaus nicht an der Richtigkeit der Formel.

Anhydrid der Δ^2-Tetrahydrophtalsäure.

Die Δ^2-Tetrahydrosäure löst sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen leicht unter Bildung des Anhydrids in Acetylchlorid auf. Nach Verjagen des letzteren hinterbleibt das Anhydrid als eine kristallinische Masse, die sich leicht in trockenem Äther löst und durch Verdunsten desselben in Prismen erhalten wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 78 bis 79°, in heißem Wasser löst es sich leicht unter Rückbildung der Säure.

Beim Erwärmen der Δ^2-Säure bis zum Schmelzpunkt tritt auch Anhydridbildung ein, indessen findet dabei zugleich auch eine Umlagerung in das Anhydrid der Δ^1-Säure statt.

Δ^1-Tetrahydrophtalsäure.

Zur Darstellung dieser Säure braucht man nur die Δ^2-Tetrahydrosäure einige Zeit etwas über den Schmelzpunkt zu erhitzen. Da bei der Reinigung des so gebildeten Anhydrids alle anderen Säuren mit Leichtigkeit entfernt werden können, bedient man sich hierzu mit Vorteil der rohen, durch Kochen der Phtalsäure mit Natriumamalgam erhaltenen Tetrahydrosäure. 50 g dieser Säure werden in einer Retorte, die dadurch etwa zur Hälfte angefüllt wird, in einem Ölbade zum Schmelzen und dann noch etwa eine Stunde auf 220 bis 230° erhitzt, bis kein Wasser mehr überdestilliert. Die braune, beim Erkalten kristallinisch erstarrende Schmelze wird in heißem Wasser gelöst, und die Lösung auf dem Wasserbade in einer tarierten Porzellanschale eingedampft, bis das Gewicht des Rückstandes 42 g beträgt. Dieses Verfahren gestattet, die Δ^1-Tetrahydrosäure von allen anderen Säuren zu trennen, da sie allein schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade in das Anhydrid übergeht. Nur ist dabei zu beachten, daß man nicht zu kurze und nicht zu lange Zeit erhitzen muß, weil im ersteren Falle nicht alle Säure in das Anhydrid übergeht, und in letzterem sich zu viel Anhydrid verflüchtigt. Die so erhaltene, beim Erkalten sofort kristallinisch erstarrende Masse wird in Äther gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Pottasche behandelt, bis eine herausgenommene Probe der ätherischen Lösung sich mit einem Tropfen der Pottaschenlösung nicht mehr färbt. Der Äther wird darauf filtriert, zum größten Teil abdestilliert und der Rückstand in ein Becherglas gegossen. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer aus Blättchen bestehenden, gelblichen Kristallmasse, die abgesaugt und mit kaltem Ligroin gewaschen wird. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt das Anhydrid als eine fast farblose, voluminöse, aus feinen Blättchen bestehende Masse. Ganz farblos erhält man es durch Verdunsten einer ätherischen Lösung, wobei es sich in größeren Tafeln vom Schmelzpunkt 74° ausscheidet. In kaltem Wasser ist das Anhydrid unlöslich, in heißem schmilzt es und löst sich dann unter Bildung der Säure auf. Letztere ist sehr leicht löslich und scheidet sich beim langsamen Verdunsten teils in Blättchen, teils in großen, schön ausgebildeten Kristallen aus, die 1 Mol. Kristallwasser enthalten und an der Luft sehr schnell verwittern.

0,1920 g Substanz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0,0178 Wasser.
Berechnet für 1 H_2O 9,5 Proz., gefunden 9,3 Proz.

Herr Prof. Groth hat die Güte gehabt, diese Kristalle zu messen und mir folgendes darüber mitzuteilen:

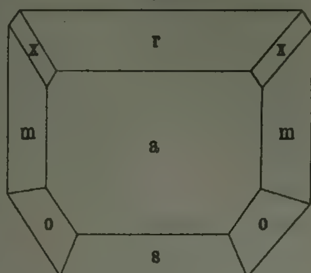
„Kristallsystem: monosymmetrisch.

Kombination des Orthopinakoides *a* mit einem Prisma *m*, zwei Hemidomen *r* und *s* und zwei Hemipyramiden *o* und *x*.

Wegen zu starker Verwitterung nicht meßbar.“

Erwärmt man die wasserhaltigen oder noch feuchten, wasserfreien Blättchen auf dem Wasserbade, so schmelzen sie unter Anhydridbildung, trocknet man die Säure dagegen im Vakuum oder durch gelindes Erwärmen, so schmilzt sie erst bei 120° unter sofortiger Wasserabspaltung. Sehr charakteristisch sind die Erscheinungen beim Verdunsten einer wässerigen Lösung auf dem Wasserbade. Wenn das Wasser fast ganz verjagt ist, hinterbleibt ein Sirup, der bei weiterem Erwärmen und namentlich beim Umrühren durch Ausscheidung von Kristallen, die wahrscheinlich aus der Säure bestehen, trüb wird. Erwärmt man nun weiter, so verschwinden die Kristalle wieder und man erhält eine farblose, klare Flüssigkeit, die beim Abkühlen sofort kristallisiert und aus dem reinen Anhydrid besteht. Da letzteres auf dem Wasserbade sehr leicht flüchtig ist und in Quantitäten von etwa 0,1 g auf einem Uhrglase schon in einer halben Stunde vollständig verschwindet, kann man sich zugleich sehr leicht überzeugen, ob noch irgend eine andere Hydrophtalsäure zugegen ist. Alle anderen Säuren bleiben hierbei nämlich als solche zurück.

Fig. 3.



Identität der Δ^1-Tetrahydrophtalsäure mit der Tetrahydrophtalsäure aus Hydropyromellithsäure.

Die durch Destillation der Hydropyromellithsäure von mir vor langer Zeit erhaltene Tetrahydrophtalsäure[1]) ist identisch mit der Δ^1-Säure, wie ich durch eine Wiederholung der Darstellung derselben aus Honigstein konstatiert habe. Dabei wurden noch folgende Beobachtungen gemacht.

Die zu diesen Versuchen dienende Hydropyromellithsäure wurde damals durch ein bis zwei Monate langes Behandeln der Pyromellithsäure mit Natriumamalgam dargestellt, man kann aber auch schon in einem Tage ein geeignetes Produkt erhalten, wenn man folgendermaßen verfährt. 10 g Pyromellithsäure werden mit 100 ccm Wasser übergossen, Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt, und dann 3proz. Natriumamalgam in Portionen von 100 g bis zum Verbrauch eines Kilogramms unter Eiskühlung eingetragen. Anfangs wurde häufig umgeschüttelt, schließlich einen Tag ruhig stehen gelassen. Die alkalische Flüssigkeit wird darauf stark verdünnt, mit Essigsäure neutralisiert und mit Bleizucker und Bleiessig vollständig ausgefällt. Der Niederschlag wird darauf nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit wieder mit Bleilösung gefällt und das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Bei der trockenen Destillation des

[1]) Lieb. Ann. 166, 346.

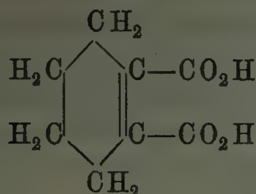
eingedampften Filtrates wurde die Beobachtung gemacht, daß die Natur des dabei stattfindenden Vorganges ganz von der Art des Erhitzens abhängig ist. Erhitzt man kleine Mengen schnell im Reagensrohr, so erhält man ein öliges, nicht erstarrendes Anhydrid, welches wahrscheinlich mit dem weiter unten beschriebenen Anhydrid der Δ^2-Tetrahydrosäure identisch ist. Erwärmt man dagegen langsam, so wird hauptsächlich das Anhydrid der Δ^1-Säure gebildet. Dementsprechend wurde zur Darstellung der letzteren die Hydropyromellithsäure in Portionen von 5 g in kleinen Retorten im Metallbade zum Schmelzen erhitzt, bei dieser Temperatur so lange erhalten, bis keine Dampfentwickelung mehr bemerkbar war, und dann schnell über freiem Feuer überdestilliert. Das kristallinisch erstarrte Destillat wurde zur Reinigung ebenso behandelt, wie dies oben bei der aus der Δ^2-Säure erhaltenen Schmelze angegeben worden, und lieferte dann ein Anhydrid, welches mit dem aus Phtalsäure gewonnenen vollständig identisch war. Die neu aufgefundene Reinigungsmethode gestattet, das Anhydrid in reinerem Zustande zu erhalten, als es damals möglich war; infolgedessen wurde der Schmelzpunkt auch höher gefunden, nämlich 74° anstatt 68°. Ebenso erklärt sich meine frühere Angabe des Schmelzpunktes der freien Säure von 96 bis 100° dadurch, daß die etwas feuchte oder unreine Säure schon auf dem Wasserbade schmilzt.

Analogie mit der Dimethylmaleïnsäure.

Auf diese Analogie ist schon im theoretischen Teil hingewiesen worden. In der Tat gleicht die Δ^1-Säure der Dimethylmaleïnsäure (Pyrocinchonsäure) nicht nur im äußeren Aussehen des Anhydrids und seiner leichten Bildung aus der Säure, sondern auch im Verhalten gegen die meisten Reagentien. Brom wirkt in der Kälte auf beide Anhydride nicht ein, das Anhydrid der Δ^1-Säure wird davon bei Wasserbadtemperatur zwar angegriffen, das Auftreten von Bromwasserstoff beweist aber, daß keine einfache Addition stattfindet. Auch bei 0° gesättigte, wässerige Bromwasserstoffsäure war selbst bei achtstündiger Erhitzung im Wasserbade ohne erhebliche Einwirkung. Pyrocinchonsäure geht nach Weidel bei mehrstündigem Kochen mit Natriumamalgam in Dimethylbernsteinsäure über, Δ^1-Tetrahydrophtalsäure wird hierbei in vier Stunden zu Hexahydrophtalsäure reduziert. Rechnet man hierzu noch die außerordentliche Kristallisationsfähigkeit und Beständigkeit der vor 17 Jahren von mir aus dieser Säure dargestellten Tartrophtalsäure (a. a. O.), so kann kaum ein Zweifel übrig bleiben, daß die schon damals von mir aufgestellte Formel[1]):

---

[1]) Lieb. Ann. 166, 359.



die richtige ist. Die folgenden Seiten werden hierfür noch eine ganze Reihe von Bestätigungen bringen, zunächst die Oxydation mit Permanganat.

Oxydation der Δ^1-Tetrahydrophtalsäure mit Permanganat.

Die in Soda gelöste Δ^1-Tetrahydrosäure wird von Permanganat merklich langsamer angegriffen als sämtliche andere Hydrophtal- und terephtalsäuren und auch als Dimethylmaleïnsäure, langsamer als die anderen Hydrophtalsäuren, weil sie keinen tertiären Wasserstoff enthält, langsamer als die Dimethylmaleïnsäure, weil in ihr ein innerer Druck die doppelte Bindung befestigt[1]). Dabei bildet sich Adipinsäure, was als eine Bestätigung der obigen Formel angesehen werden muß, da keine andere Tetrahydrophtalsäure vier unveränderte Methylengruppen enthält. Größeres Gewicht will ich auf diese Adipinsäurebildung übrigens nicht legen, da es, um diesen Beweis für die Konstitution zu einem strengen zu machen, nötig sein würde, nachzuweisen, daß die isomeren Tetrahydrosäuren bei der Behandlung mit Permanganat keine Adipinsäure liefern. Dieses ist noch nicht geschehen, und außerdem halte ich es auch für ziemlich überflüssig, da die Gesamtheit der Reaktionen so deutlich für die Richtigkeit der Formel spricht, daß eine weitere Bestätigung kaum nötig erscheint.

Die Ausführung der Oxydation geschah in ähnlicher Weise, wie dies oben bei der Δ^2-Säure beschrieben worden ist.

5 g Anhydrid und 20 g kristallisierte Soda, in $^1/_2$ Liter Wasser gelöst, wurden mit 3proz. Permanganatlösung so lange versetzt, bis die violette Färbung eine Stunde lang stehen blieb. Hierzu waren 21 g Permanganat erforderlich. Da die nach der oben gegebenen Vorschrift durch dreißigmalige Extraktion mit Äther gewonnene Säure noch Permanganat entfärbte, wurde sie noch einmal in der Wärme schnell mit diesem Reagens behandelt und lieferte dann eine allmählich kristallisierende Säure, die zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert wurde. Die Kristalle schmolzen wie Adipinsäure bei 149°, das Kupfersalz zeigte das von Bamberger zur Erkennung der Säure benutzte Verhalten, indem der anfangs gebildete, blaugrüne, amorphe Niederschlag sich nach einigen Tagen in blaue Kristalle verwandelte. Das Silbersalz enthielt endlich die von der Theorie geforderte Menge Silber. 0,1793 g Substanz

---

[1]) Ber. 23, 1281.

gaben 0,1068 g Silber. Berechnet für adipinsaures Silber 60,0 Proz. Ag, gefunden 59,56 Proz. Der etwas zu niedrig gefundene Silbergehalt erklärt sich dadurch, daß Spuren von Hexahydrophtalsäure in dem Δ^1-Tetrahydrophtalsäureanhydrid vorhanden waren, die sich bei der Oxydation und der darauf folgenden Behandlung in den ausgeschiedenen Kristallen ansammeln mußten.

Rückverwandlung der Δ^1- in die Δ^2-Tetrahydrophtalsäure.

Die Δ^1-Tetrahydrosäure wird durch Alkalien erst bei sehr hoher Temperatur umgelagert. Wendet man Natronlauge an, so scheidet sich das Natronsalz wegen seiner Schwerlöslichkeit in ersterer beim Einkochen unverändert ab. Mit Kalilauge gelingt indessen die Umwandlung leicht. Man löst die Δ^1-Säure oder ihr Anhydrid in wenig Kalilauge, setzt festes Ätzkali hinzu und kocht in einem Silbertiegel vorsichtig ein, bis die bei einer gewissen Konzentration beginnende Ausscheidung von festem Salz nicht mehr zunimmt. Die durch Ausäthern aus der angesäuerten Lösung gewonnene Säure wurde darauf aus Wasser umkristallisiert und erwies sich als identisch mit Δ^2-Tetrahydrosäure. Die Säure schmilzt nämlich bei 215°, wird von Permanganat momentan oxydiert, gibt ein Dibromid vom Schmelzpunkt 225° und einen Methyläther, der ein bei 73 bis 74° schmelzendes Dibromid liefert.

Da die Δ^2-Säure beim Erhitzen wieder in die Δ^1-Säure übergeht, kann man also die eine Säure beliebig in die andere verwandeln.

Auf die Analogie mit den Beziehungen der Citracon- zu der Itaconsäure ist schon im theoretischen Teil hingewiesen worden.

Dimethyläther der Δ^1-Tetrahydrophtalsäure.

Leitet man Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung des Δ^1-Säureanhydrids, so bildet sich der Methyläther sehr leicht. Dieser Körper ist ein nicht kristallisierendes Öl, welches sich im Gegensatz zu der Säure und dem Anhydrid sehr leicht mit Brom verbindet. Um das Dibromid herzustellen, wurde der Äther mit einem Überschusse von Brom versetzt, wobei eine geringe Erwärmung stattfand, und dann eine Stunde stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Broms hinterblieb eine schmierige Kristallmasse, die mit Äther aufgenommen und mit schwefliger Säure entfärbt wurde. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb das Dibromid als eine allmählich erstarrende Kristallmasse, welche aus zweierlei Substanzen besteht. Die eine löst sich in kaltem Ligroin und liefert beim Verdunsten des Lösungsmittels bei 83 bis 84° schmelzende Tafeln. Der Rückstand löst sich in einem Gemisch von Äther und Ligroin, beim Verdunsten scheiden sich Nadeln vom Schmelzpunkt 123 bis 124° ab. Die Isomerie dieser beiden Bromide ist wohl nur so zu erklären, daß bei der Addition von Brom Substitutions-

produkte der maleïnoiden und der fumaroiden Säure gleichzeitig entstehen, indessen ließ sich dies nicht experimentell nachweisen, da bei der Behandlung der Hexahydrophtalsäure mit Brom, wobei nach Analogie mit der Hexahydroterephtalsäure ein Gemisch der beiden Säuren hätte erhalten werden müssen, ein unregelmäßiger Verlauf der Reaktion eintrat. Ebensowenig gelang es durch Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub, aus den Dibromiden einen isomeren Δ^1-Tetrahydrophtalsäureäther darzustellen, da immer der gewöhnliche regeneriert wurde. Die in der Einleitung besprochene Umlagerung der doppelten Bindung im Ringe war also auf diesem Wege nicht zu erzielen.

Aus dem Dibromid des Äthers kann man endlich noch das Dibromid der Säure, welches direkt aus der Säure nicht zu erhalten ist, durch Verseifung mit wässeriger Bromwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur darstellen. Es bildet ein in Wasser schwer lösliches Kristallpulver, welches mit Eisessig und Zinkstaub ebenfalls gewöhnliche Δ^1-Tetrahydrophtalsäure regeneriert.

Δ^4-Tetrahydrophtalsäure.

Diese Säure wird, wie schon oben angegeben, am besten aus der rohen, durch Kochen der Dihydrosäure mit Natriumamalgam erhaltenen Tetrahydrosäure durch Behandlung mit Chloracetyl gewonnen.

Fein gepulverte Tetrahydrosäure wird mit der dreifachen Menge Acetylchlorid übergossen und je nach der Temperatur des Zimmers ein bis zwei Tage stehen gelassen. Kristallisiert man dann den mit Äther gewaschenen, ungelöst gebliebenen Rückstand aus Wasser um, so erhält man reine Δ^4-Tetrahydrosäure. Diese, durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnete Tetrahydrosäure sieht der fumaroiden Hexahydrophtalsäure zum Verwechseln ähnlich, kann aber von dieser sofort durch Permanganatlösung unterschieden werden, welche sie momentan entfärbt. Sie kristallisiert aus Wasser in Blättchen wie die Hexahydrosäure, schmilzt wie diese bei 215 bis 218°. In Bromdampf wird sie rot und liefert ein gesättigtes Bromid.

Dimethyläther der Δ^4-Tetrahydrophtalsäure.

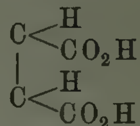
Der mittelst Salzsäuregas dargestellte Dimethyläther ist ein farbloses Öl, welches in der Kälte zu bei 39 bis 40° schmelzenden Kristallen erstarrt. Derselbe nimmt leicht Brom auf und gibt ein aus Holzgeist in schönen Tafeln kristallisierendes und bei 116 bis 117° schmelzendes Dibromid.

Anhydrid der Δ^4-Tetrahydrophtalsäure.

Das Anhydrid dieser Säure bildet sich bei der Behandlung mit Acetylchlorid nur schwierig, wie aus der Darstellung hervorgeht, und erfordert längeres Kochen damit. Aus Äther kristallisiert es in Nadeln,

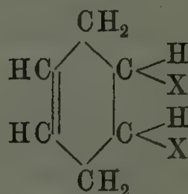
die bei derselben Temperatur schmelzen, wie das Anhydrid der fumaroiden Hexahydrophtalsäure, nämlich bei 140⁰.

Die vollständige Übereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften der Säure und des Anhydrids mit der fumaroiden Hexahydrophtalsäure macht es höchst wahrscheinlich, daß in derselben auch die für die letztere charakteristische Gruppe:



enthalten ist, woraus folgt, daß sie entweder Δ^3- oder Δ^4-Tetrahydrophtalsäure sein muß.

Da nun die Δ^3-Säure nach Analogie mit der entsprechend konstituierten Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure beim Kochen mit Natronlauge umgelagert werden sollte, so kann die vorliegende Säure, welche unter diesen Umständen beständig ist, nur die Δ^4-Säure sein. Eine Bestätigung dieser Ansicht würde beigebracht werden können, wenn es sich zeigte, daß diese Säure bei der Oxydation mit Permanganat keine Bernsteinsäure liefert, wie die Formel



verlangt. Der Versuch bleibt aber noch auszuführen.

Δ^3-Tetrahydrophtalsäure.

Erhitzt man das bei 140⁰ schmelzende Anhydrid der Δ^4-Tetrahydrophtalsäure $2^1/_2$ Stunden auf 210 bis 220⁰, so verwandelt es sich in ein Öl, welches sich beim Kochen mit Wasser unter Hinterlassung von etwas braunem Harz löst. Das Filtrat gibt nach dem Konzentrieren schöne Nadeln einer leicht löslichen Säure, welche bei 174⁰ schmilzt und sich vor allen anderen bisher untersuchten Hydrophtalsäuren durch eine große Unbeständigkeit gegen Natronlauge auszeichnet. Kurzes Aufkochen damit genügt, sie in eine schwer lösliche, bei 208⁰ schmelzende Säure zu verwandeln, die sich aber bei näherer Untersuchung als ein Gemenge zweier zusammenkristallisierender Säuren herausstellte.

Läßt man die feingepulverte Substanz zwei Tage mit Chloracetyl stehen, so wird ein Teil davon aufgenommen, der beim Verdunsten des Lösungsmittels als ein bei 73 bis 74⁰ schmelzendes Anhydrid hinterbleibt. Dieses Anhydrid ist das der Δ^2-Tetrahydrosäure. Es liefert beim Kochen mit Wasser eine bei 210 bis 215⁰ schmelzende Säure vom

Aussehen der Δ^2-Tetrahydrosäure, welche durch zweistündiges Erhitzen in das Anhydrid der Δ^1-Tetrahydrosäure übergeführt wird.

Der von Acetylchlorid nicht gelöste Teil lieferte beim Umkristallisieren aus Wasser eine schwer lösliche, in Blättchen kristallisierende Säure vom Aussehen der Δ^4-Tetrahydrosäure, und von demselben Schmelzpunkt 218°. Über die Identität derselben mit der Δ^4-Tetrahydrosäure kann kein Zweifel bestehen, da sie beim Kochen mit Acetylchlorid ein bei 140° schmelzendes Anhydrid liefert und außerdem durch Permanganat momentan zerstört wird.

Beim Erwärmen der Δ^3-Tetrahydrosäure mit Natronlauge entsteht also ein ähnliches Gemisch von Δ^2- und Δ^4-Tetrahydrosäure, wie beim Kochen der Phtalsäure und der Dihydrophtalsäure mit Natriumamalgam.

Die Bildung des Δ^3-Tetrahydrosäureanhydrids aus der Δ^4-Tetrahydrosäure, sowie die Wanderung der doppelten Bindung aus der Δ^3- in die Δ^2- und Δ^4-Stellung beim Kochen der Δ^3-Säure mit Natronlauge ist sehr bemerkenswert, wie in dem theoretischen Teil des Näheren ausgeführt worden ist.

Fumaroide Hexahydrophtalsäure.

Diese Säure ist von mir[1]) im Jahre 1871 durch Erhitzen der aus Hydropyromellithsäure gewonnenen Δ^1-Tetrahydrophtalsäure dargestellt worden. Um zu beweisen, daß die letztere Säure ein Abkömmling der Phtalsäure ist, ließ ich durch Herrn Mizerski[2]) die Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Hydrophtalsäure von Graebe und Born studieren, der die auf diesem Wege erhaltene Hexahydrophtalsäure als identisch mit der ersteren erkannte. Im reinen Zustande und in größerer Menge ist sie aber erst von Herrn Astié[3]) dargestellt worden.

Die Hexahydrosäure kann durch Reduktion des Dihydrobromids der Dihydrophtalsäure oder des Hydrobromids der rohen Tetrahydrophtalsäure mit Eisessig und Zinkstaub oder besser mit Natriumamalgam erhalten werden. Folgende Methode hat sich als zweckmäßig bewährt.

Die rohe, durch Kochen von Phtalsäure mit Natriumamalgam erhaltene Tetrahydrosäure wird in Portionen von 5 g mit 30 bis 35 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr einen Tag im Wasserbade erhitzt. Der mit wenig Wasser verdünnte Röhreninhalt wird darauf zur Hälfte mit Soda neutralisiert, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Darauf versetzt man die nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende sirupförmige Monobromhexahydrosäure mit einer Lösung von Soda — 1 : 10 — bis zur alkalischen Reaktion und trägt nun unter Eiskühlung 3 proz. Natriumamalgam in Portionen von 10 g unter Umschütteln ein, bis etwa die theoretische Menge verbraucht ist. Schließlich wird noch ebensoviel Natriumamalgam hinzugefügt und

[1]) Ber. 4, 276. — [2]) Ber. 4, 558. — [3]) Dessen Inauguraldissertation.

über Nacht stehen gelassen, wodurch alles Brom bis auf eine geringe Spur entfernt wird. Man kocht darauf die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit zur Zerstörung der geringen unzersetzt gebliebenen Menge bromhaltiger Säure stark ein, neutralisiert zum größten Teil mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Kohlensäure, filtriert und versetzt mit Permanganat, bis die violette Färbung eine Viertelstunde stehen bleibt. Die Hexahydrosäure wird nun nach Zusatz von etwas Natriumdisulfit mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und nach dem Auswaschen unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 75 bis 80 Proz. des angewendeten Phtalsäureanhydrides.

Die fumaroide Hexahydrophtalsäure löst sich in 434 Tln. Wasser von 20° (Astié), ist also von allen bekannten Hydrophtalsäuren am schwersten löslich, ferner auch viel schwerer löslich als die Phtalsäure, welche hei dieser Temperatur von 170 Tln. Wasser aufgenommen wird. Sie kristallisiert aus Wasser in Blättchen, die der Hexahydroterephtalsäure täuschend ähnlich sehen, aus Aceton nach Muthmann und Ramsay[1]) in monosymmetrischen, langen, dünnen Nadeln. Der Schmelzpunkt ist, wie bei allen Säuren dieser Gruppe, nicht scharf zu bestimmen, bei schnellem Erhitzen beginnt die gepulverte Säure bei 215° zu erweichen und ist bei 221° vollständig geschmolzen. Man mag daher 215° als den Schmelzpunkt betrachten. Folgende vier Säuren haben daher mit der angegebenen Einschränkung den gleichen Schmelzpunkt:

$\Gamma^{cistrans}$-Hexahydro-, Δ^2- und $\Gamma^{cistrans}$-Δ^4-Tetrahydro- und Dihydrophtalsäure.

Bei raschem Erhitzen destilliert die Säure unverändert über, bei längerem Erwärmen über den Schmelzpunkt spaltet sie allmählich Wasser ab und geht dabei zum Teil in das Anhydrid der maleïnoiden Säure über. Gegen Permanganat ist die mittelst Soda gelöste Säure in der Kälte beständig, in der Wärme wird sie aber davon allmählich angegriffen. Die von Herrn Astié ausgeführte Analyse ergab stimmende Zahlen:

0,1941 g Substanz gaben 0,3967 CO_2 und 0,1236 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{12}O_4$	Gefunden
C	55,81	55,73
H	6,97	7,07

Das Kalksalz der Säure zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit aus und kann zur Trennung von beigemengter Phtalsäure dienen (Astié).

Dimethyläther der fumaroiden Hexahydrophtalsäure (Astié).

Bereitet man den Dimethyläther nach der gewöhnlichen Methode mit Salzsäure und Holzgeist, so erhält man ein Öl, das erst nach langem

[1]) Zeitschr. f. Kristallographie **17**, 82.

Stehen kristallisiert. Die Kristalle schmelzen bei 33° und lösen sich ziemlich leicht in Ligroin. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung im Schmelzpunkt mit dem Methyläther der fumaroiden Δ^4-Tetrahydrophtalsäure (39 bis 40°).

0,1889 g Substanz gaben 0,4139 CO_2 und 0,1378 Wasser.

	Berechnet für $C_8H_{10}O_4(CH_3)_2$	Gefunden
C	60,08	59,75
H	8,0	8,10

Anhydrid der fumaroiden Hexahydrophtalsäure (Astié).

Das Anhydrid, erhalten durch Einwirkung von Acetylchlorid in gelinder Wärme auf die trockene, fein gepulverte Säure, kristallisiert aus Äther in schönen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 140°.

0,1546 g Substanz gaben 0,3535 CO_2 und 0,0907 Wasser.

	Berechnet für $C_8H_{10}O_3$	Gefunden
C	62,33	62,36
H	6,49	6,51

Einwirkung von Brom auf die fumaroide Hexahydrophtalsäure.

Die glatte Einwirkung von Brom auf Hexahydroterephtalsäure ließ erwarten, daß diese Reaktion auch bei der Hexahydrophtalsäure einen einfachen Verlauf nehmen und zu dem $\alpha\alpha$-Dibromsubstitutionsprodukt, identisch mit dem Dibromid der Δ^1-Tetrahydrosäure, führen würde. Dem war aber nicht so. Als Hexahydrophtalsäure mit Fünffachchlorphosphor und 2 Mol. Brom sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde, war alles Brom verschwunden. Das sirupartige Produkt gab, mit Eisessig und Zinkstaub behandelt, neben einer schwer löslichen, der Δ^2-Tetrahydrosäure ähnlichen Säure, auch leicht lösliche Produkte, aber keine Δ^1-Tetrahydrosäure. Demnach ist zu vermuten, daß nur ein Bromatom in die α-Stellung tritt und das zweite in die benachbarte Methylengruppe geht. Hexahydrophtalsäureanhydrid verhält sich ähnlich. Bei Anwendung von einem Molekül Brom wurde eine feste Säure erhalten.

Bemerkenswert ist übrigens, daß dieser andere Verlauf der Reaktion in bezug auf die Darstellung der $\alpha\alpha$-Dibromhexahydrosäure ohne Belang ist, da man diese Substanz sehr leicht durch Verseifen des Dibromadditionsproduktes des Δ^1-Tetrahydrophtalsäuremethyläthers erhalten kann.

Maleïnoide Hexahydrophtalsäure.

Erhitzt man das bei 140° schmelzende Anhydrid der fumaroiden Hexahydrophtalsäure sieben bis acht Stunden auf 210 bis 220°, so erhält man ein bräunlich gefärbtes Öl, welches langsam kristallinisch

erstarrt. Findet dabei eine Trübung durch Ausscheidung körniger Kristalle statt, so ist die Umwandlung des fumaroiden in das maleïnoide Anhydrid noch nicht vollendet und es muß das Erhitzen weiter fortgesetzt werden. Die stark nach Hydrobenzoesäure riechende Substanz wird zur Reinigung in Wasser gelöst und dieses auf dem Wasserbade wieder verjagt. Der Rückstand wird mit Soda aufgenommen und mit soviel Permanganat versetzt, daß die violette Farbe eine Stunde stehen bleibt; dann wurde die mit Bisulfit und verdünnter Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit ausgeäthert. Das Extrakt lieferte beim Umkristallisieren aus Wasser die maleïnoide Hexahydrophtalsäure im reinen Zustande. Sie ist in Wasser leichter löslich als die fumaroide Säure und kristallisiert daraus in kurzen vierseitigen Prismen. Die Substanz schmilzt bei 192°, fängt aber schon 10° niedriger an zusammenzusintern. Gegen Permanganat verhält sie sich wie die fumaroide Säure.

Das Baryum- und das Zinksalz sind in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Durch Kochen mit Natronlauge wird die maleïnoide Form nicht in die fumaroide übergeführt, wohl aber durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180°. Die so erhaltene Säure kristallisierte in Blättern, schmolz bei 218° und gab mit Acetylchlorid ein bei 140° schmelzendes Anhydrid, war also identisch mit der fumaroiden Säure. Die maleïnoide Hexahydrophtalsäure verhält sich demnach in dieser Beziehung genau ebenso wie die maleïnoide Hexahydroterephtalsäure.

Bei der Reduktion der Hydrobromide der Dihydro- und der Tetrahydrophtalsäure wird immer die fumaroide Hexahydrophtalsäure erhalten, jedenfalls weil die Bromwasserstoffsäure bewirkt, daß sich nur oder fast nur ein Substitutionsprodukt der fumaroiden Hexahydrosäure bildet.

Behandelt man dagegen die Δ^1-Tetrahydrosäure mit Natriumamalgam, so erhält man ein Gemenge beider isomeren Säuren, analog dem Vorgange bei der Reduktion der Mellithsäure, der $\Delta^{1,3}$- und der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure, sowie der Pyromellithsäure mit Natriumamalgam, wo auch immer beide Modifikationen nebeneinander auftreten.

Als Δ^1-Tetrahydrophtalsäure mit Natriumamalgam in der mehrfach beschriebenen Weise gekocht wurde, war die Säure, wie durch Permanganat zu erkennen, nach fünf Stunden vollständig reduziert. Die so erhaltene Säure war von der fumaroiden total verschieden, schmolz bei 183° — also niedriger als die reine maleïnoide — und gab mit Acetylchlorid das bei 140° schmelzende Anhydrid der fumaroiden Säure und ein Öl, welches eine bei 180° schmelzende Säure lieferte. Letztere war offenbar noch ein Gemenge der beiden Säuren, das sich durch Umkristallisieren aus Wasser nicht oder nur sehr schwer zerlegen läßt. Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde dadurch bestätigt, daß ein durch Erhitzen nur unvollkommen umgewandeltes fumaroides Anhydrid ein

Säuregemenge von ganz ähnlichen Eigenschaften und demselben Schmelzpunkte lieferte. Hierdurch erklärt sich denn auch meine frühere Angabe [1]), daß die mit Natriumamalgam aus Δ^1-Tetrahydrophtalsäure dargestellte Hexahydrosäure in ihrem Aussehen vollständig von der mit Jodwasserstoffsäure bereiteten abweicht, auf das einfachste.

Anhydrid der maleïnoiden Hexahydrophtalsäure.

Die maleïnoide Säure bildet beim Schmelzen sofort Anhydrid und unterscheidet sich dadurch wesentlich von der fumaroiden Säure, welche beim schnellen Erhitzen kleiner Quantitäten unverändert destilliert werden kann. Das reine Anhydrid destilliert im Vakuum bei 18 mm Druck bei ungefähr 145° unzersetzt als eine farblose Flüssigkeit über, die große Neigung, flüssig zu bleiben, zeigt, aber sofort erstarrt, wenn man einen Kristall derselben Substanz hineinbringt. Kühlt man die flüssige Masse mit Eis ab, so erstarrt sie zu einer eisartigen, wie es scheint, amorphen Masse, die sich langsam in Kristalle verwandelt.

Die Kristalle schmelzen bei 32°.

---

202. Über die Konstitution des Benzols.

Sechste Abhandlung.

(München; Lieb. Ann. **266**, 169 [1891].)

Über die Hydronaphtoesäuren.

Als die Untersuchung über die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure nahezu beendet war, ließ ich die Reduktionsprodukte der α- und β-Naphtoesäure von den Herren Schoder und Besemfelder in Angriff nehmen, um zu sehen, ob bei diesen Säuren sich ähnliche Gesetzmäßigkeiten vorfinden. Diese Arbeiten wurden im Frühjahr 1890 der philosophischen Fakultät der hiesigen Universität als Inauguraldissertationen überreicht und erschienen als solche noch in demselben Jahre im Druck [2]). Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der hydrierten α-Naphtoesäuren wurde von Herrn H. G. Bethmann im fünften Bande (1890), S. 399 der Zeitschrift für physikalische Chemie publiziert, die der hydrierten β-Naphtoesäuren von Herrn R. Bader im sechsten Bande derselben Zeitschrift (1890), S. 311.

Die dort untersuchten sechs Säuren sind unter folgenden Namen aufgeführt:

---

[1]) Lieb. Ann. **166**, 350. — [2]) Die Reduktionsprodukte der α-Naphtoesäure, von Robert Schoder, Würzburg 1890. — Über die Reduktionsprodukte der β-Naphtoesäure, von Eduard Rudolf Besemfelder, Stuttgart 1890.

Labile Dihydro-α-naphtoesäure,
Stabile Dihydro-α-naphtoesäure,
Tetrahydro-α-naphtoesäure,
Δ^1-Dihydro-β-naphtoesäure (jetzt stabile Δ^2),
Δ^2-Dihydro-β-naphtoesäure (jetzt labile Δ^3),
Tetrahydro-β-naphtoesäure.

Da diese Arbeiten in nahem Zusammenhange mit den Untersuchungen über die Hydrophtalsäuren stehen und in mehreren Beziehungen durch diese erst recht verständlich werden, beabsichtigte ich, dieselben mit dem Schlusse der Untersuchungen über die Phtalsäure zusammen zu publizieren. Nachdem aber v. Sowinski in dem am 27. Juli d. J. ausgegebenen Heft der Berichte [1]) eine Mitteilung über die Hydrierungsstufen der Naphtoesäuren gemacht hat, worin er dieselben sechs Säuren beschreibt, sehe ich mich genötigt, sofort zur Veröffentlichung zu schreiten, welche übrigens, wie man aus dem Inhalte sehen wird, durch die Mitteilung v. Sowinskis keineswegs überflüssig geworden ist.

Theoretisches.

Tetrahydrosäuren.

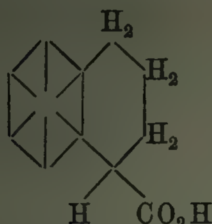
Bei der Reduktion der Naphtoesäure mit Natriumamalgam treten erst zwei und dann vier Wasserstoffatome an den mit Carboxyl verbundenen Ring, wie aus der Bildung von Phtalsäure bei der Oxydation sämtlicher Hydrosäuren geschlossen werden kann. Da nicht mehr als vier Wasserstoffatome aufgenommen werden, kann man erwarten, daß die Tetrahydrosäuren sich den Dihydrosäuren gegenüber wie gesättigte Säuren verhalten werden. Dies ist nun auch der Fall, indem man eine Lösung der Tetrahydrosäuren in Soda mit Permanganat violett färben kann, während bei den Dihydrosäuren momentan eine Braunfärbung stattfindet. Die violette Färbung bleibt indessen nicht lange stehen, wie in dem experimentellen Teil ausführlich geschildert ist.

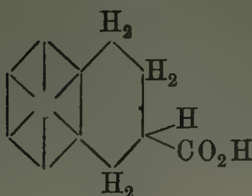
Sowinski hat diese wichtige Tatsache nicht erkannt, da er angibt, daß beide Säuren von Permanganat sofort oxydiert werden. Dadurch erhält man aber eine unrichtige Vorstellung von dem Verhältnis der Beständigkeit zwischen Dihydro- und Tetrahydrosäuren, welche mit der Theorie nicht in Einklang zu bringen ist.

Nach Bambergers Untersuchungen verhält sich in den einseitig reduzierten Naphtalinverbindungen der nicht reduzierte Ring wie ein wahres Benzol. Die Tetrahydronaphtoesäuren, welche wegen der Bildung von Phtalsäure bei der Oxydation zu dieser Klasse gerechnet werden müssen, sind daher einer Hexahydrobenzoesäure zu vergleichen, in die ein Benzolring eingefügt ist:

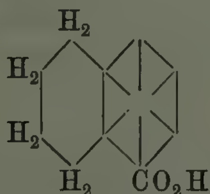
---

[1]) Ber. **24**, 2354.





Da nun die Hexahydrobenzoesäure ebenso wie die Hexahydrophtal- und -terephtalsäure in der Kälte ziemlich beständig ist — nach Schoder bleibt die mit einem Tropfen Permanganat gefärbte Lösung des Phtalsäurederivates zehn Stunden, des Terephtalsäurederivates drei Tage violett —, so müssen die Tetrahydronaphtoesäuren auch eine gewisse Beständigkeit besitzen, wenn diese auch durch die Einschiebung des Benzolringes eine beträchtliche Abschwächung erfährt. Der Mechanismus der Reaktion ist daher bei den Di- und den Tetrahydrosäuren ein gänzlich verschiedener. Im ersteren Fall liefert die doppelte Bindung den Angriffspunkt für die Oxydation, im letzteren der tertiäre, am α-Kohlenstoff, vom Carboxyl aus gerechnet, befindliche Wasserstoff, was aus der Beständigkeit der isomeren, von Bamberger und Bordt[1]) dargestellten Tetrahydrosäure

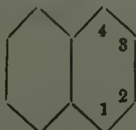


hervorgeht.

Die Leichtoxydierbarkeit und die Substituierbarkeit durch Brom sind übrigens von hohem theoretischem Interesse, zumal da bei dem fast gleichmäßigen Verhalten der α- und der β-Tetrahydrosäure einleuchtet, daß die Wirkung des Benzolringes nicht nur bei dem benachbarten Kohlenstoff deutlich erkennbar ist, sondern sich über den ganzen reduzierten Ring erstreckt.

Dihydrosäuren.

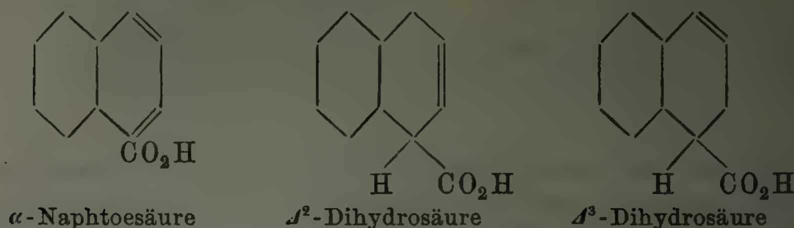
Für die Bezeichnung der Dihydrosäuren soll folgende Numerierung der Kohlenstoffatome im Naphtalin zugrunde gelegt werden:



Δ^1, Δ^2, Δ^3 bedeutet, wie in den früheren Abhandlungen, eine doppelte Bindung zwischen 1 und 2, 2 und 3, 3 und 4.

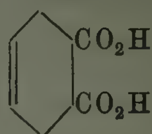
[1]) Ber. 22, 630.

Wenn die α-Naphtoesäure in der Kälte reduziert wird, kann eine Δ^2- oder Δ^3-Dihydrosäure entstehen:



α-Naphtoesäure Δ^2-Dihydrosäure Δ^3-Dihydrosäure

In der Δ^3-Dihydrosäure nimmt die doppelte Bindung dieselbe Stellung zum Carboxyl ein, wie in der Δ^4-Tetrahydrophtalsäure:



Da diese Säure bei nicht allzu energischer Behandlung mit Natron stabil ist — über diesen Punkt soll in der nächsten Abhandlung über Hydrophtalsäuren eingehender berichtet werden —, ist auch anzunehmen, daß die Δ^3-Dihydro-α-naphtoesäure sich wie eine stabile Säure verhält, um so mehr, als die doppelte Bindung dem Benzolring benachbart ist.

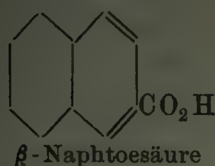
Demnach müßte die durch Reduktion der α-Naphtoesäure erhaltene labile Säure die Δ^2-Dihydrosäure sein. Dann würde die Reduktion der α-Naphtoesäure an dem mit Carboxyl behafteten Kohlenstoff und an dem in der Parastellung befindlichen erfolgen, was mit den Erfahrungen bei der Reduktion der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure, der Muconsäure, der Terephtalsäure und der Piperinsäure übereinstimmt.

Die Stellung der doppelten Bindung in der durch Kochen mit Natronlauge gewonnenen stabilen Säure ist mit Sicherheit nachgewiesen, da sie bei der Oxydation die o-Carbonsäure der Hydrozimtsäure liefert. Sie ist die Δ^1-Dihydrosäure:

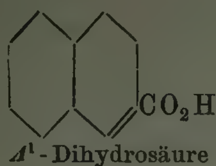


Es entspricht dies durchaus den bisher gemachten Erfahrungen, die labile doppelte Bindung wandert beim Kochen mit Alkalien zum Carboxyl.

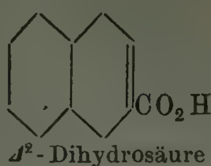
Von den drei möglichen Dihydro-β-naphtoesäuren muß eine labil, zwei müssen stabil sein:



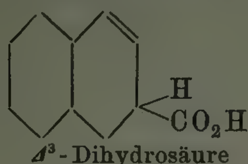
β-Naphtoesäure



Δ^1-Dihydrosäure



Δ^2-Dihydrosäure



Δ^3-Dihydrosäure

nämlich Δ^3 labil, Δ^1 und Δ^2 stabil.

Bei der Reduktion in der Kälte entsteht die labile Δ^3-Säure, wie streng bewiesen werden kann, da das Bromid derselben ein stabiles — also γ — Lacton liefert, was nur bei dieser Stellung der doppelten Bindung möglich ist.

Beim Kochen mit Natronlauge wandert die doppelte Bindung, ob sie aber in der Stellung Δ^2 stehen bleibt oder bis Δ^1 vorrückt, bleibt dahingestellt. Wahrscheinlich ist die erhaltene stabile Säure Δ^2, es ist dabei indessen nicht ausgeschlossen, daß durch eine energischere Behandlung mit Alkalien auch die Δ^1-Säure gebildet werden könnte, da die Stellung Δ^1 zwischen Benzol und Carboxyl vermutlich die stabilste ist.

Die elektrische Leitfähigkeit der Hydronaphtoesäuren.

Herr Professor Ostwald hat die Güte gehabt, die elektrische Leitfähigkeit dieser Säuren durch die Herren Bethmann und Bader a. a. O. messen zu lassen. Das Resultat war folgendes:

α-Naphtoesäure	K = 0,0197
Δ^1 stabile Dihydro-α-säure	K = 0,0080
Δ^2 labile Dihydro-α-säure	K = 0,0114
Tetrahydro-α-säure	K = 0,00445
β-Naphtoesäure	K = 0,00523
Δ^2 stabile Dihydro-β-säure	K = 0,00290
Δ^3 labile Dihydro-β-säure	K = 0,00515
Tetrahydro-β-säure	K = 0,00250

Diese Zahlen wirkten anfangs entmutigend, da die Bestimmungen für die Leitfähigkeit der Dihydrosäuren gerade das Umgekehrte des Resultats gaben, welches man nach Ostwalds früheren Beobachtungen hätte erwarten sollen. Es wurde nämlich in beiden Fällen die labile Dihydrosäure stärker befunden als die stabile, d. h. die Säuren, welche die doppelte Bindung in unmittelbarem Zusammenhange mit dem Carboxyl enthalten, leiten schwächer als die anderen. Nachdem nun aber Ostwalds Messungen bei den Hydrophtalsäuren dasselbe Resultat ergeben haben, wird es wahrscheinlich, daß hier ein allgemeineres Gesetz zugrunde liegt, dessen genauere Kenntnis für die Mechanik der Ringsysteme selbstverständlich von großer Wichtigkeit sein würde.

Der Abschluß meiner Untersuchungen über die Hydrophtalsäuren, welcher noch in diesem Jahre zu erwarten steht, wird voraussichtlich genügendes Material für die Beantwortung dieser Frage liefern.

Der folgende experimentelle Teil ist von mir auf Grund der Dissertationen der Herren Schoder und Besemfelder bearbeitet worden.

Über die Reduktionsprodukte der α-Naphtoesäure; von Robert Schoder.

Labile Dihydro-α-naphtoesäure.

Zur Darstellung von α-Naphtoesäure wurde das von Schuchardt bezogene α-Naphtonitril nach der von Bamberger und Philip verbesserten [1]) Methode von Merz und Mühlhäuser in einem Autoklaven bei 10 Atmosphären Druck einen Tag lang mit alkoholischer Natronlösung digeriert. Beim Erkalten der auf Wasserzusatz erhaltenen und eingedampften Lösung scheidet sich eine geringe Menge des Amids der α-Naphtoesäure aus. Die Lösung wird filtriert und aus derselben die α-Naphtoesäure mit Schwefelsäure ausgefällt. Die Säure wird koliert und ausgewaschen. Um sie vollständig rein zu erhalten, wurde sie mehrmals aus heißem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist, umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt 160° erreicht war. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Als Reduktionsmittel wurde 4 proz. Natriumamalgam angewandt.

5 g α-Naphtoesäure wurden in der berechneten Menge Natriumcarbonat und wenig Wasser gelöst und die Lösung auf 50 ccm verdünnt. Diese Lösung wurde in eine doppelt tubulierte Wulffsche Flasche gegossen und in dieselbe, während sie in einer Kältemischung stand, Kohlensäure eingeleitet. Als die Lösung eben am Gefrieren war, wurden 60 g Natriumamalgam in erbsengroßen Stücken auf einmal zugegeben und die Flasche unter beständigem Einleiten von Kohlensäure und Abkühlen geschüttelt, bis alles Amalgam verbraucht war. Dies dauerte etwa 20 Minuten.

Wenn eine angesäuerte und mit Soda und Permanganat behandelte Probe nicht mehr Naphtoesäure erkennen läßt, wird die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, filtriert und mit einem Überschuß von Schwefelsäure versetzt. Die so erhaltene ölige Ausscheidung kristallisiert bald und zeigt den Schmelzpunkt 78 bis 80°.

Sowinski gibt den Schmelzpunkt 76° an, dieser kommt indessen nur einer unreinen Säure zu, da die nach folgendem Verfahren gereinigte Säure den Schmelzpunkt 91° zeigt.

Zur Reinigung der Säure empfiehlt es sich, dieselbe in Ammoniak zu neutraler Lösung aufzulösen, wobei aber wieder gekühlt werden muß. Dazu wird eine konzentrierte Lösung von Chlorbaryum gegeben; das

---

[1]) Ber. 20, 242.

Barytsalz der Säure ist leicht löslich, während die Verunreinigungen ungelöst zurückbleiben und abfiltriert werden. Durch Ausfällen mit verdünnter Salzsäure erhält man eine schneeweiße, kristallinische Masse.

Die aus dem ätherischen Auszuge der Mutterlauge erhaltene Säure wurde untersucht und als mit der gefällten identisch nachgewiesen; sie war aber stets sehr unrein, weshalb in der Folge auf die Ausbeutung der Mutterlauge verzichtet wurde.

Es wurde versucht, die erhaltene Hydrosäure aus heißem Wasser umzukristallisieren. Sie schmolz unter Wasser zu einem rotbraunen Öle, das sich allmählich in sehr viel Wasser löste; es blieb aber stets ein harziger Rückstand und es trat Naphtalingeruch auf, so daß anzunehmen war, daß sich ein Teil der Säure zersetzte. Aus der Lösung schied sich die Säure in der Kälte in weißen, ins Rötliche übergehenden Nadeln aus.

In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, 1 Tl. in 552 Tln. Wasser; bei längerem Stehen scheidet sie sich in schön ausgebildeten Kristallen ab.

Da durch das Umkristallisieren aus Wasser immer ein Teil der Säure verloren ging, so wurde ein Versuch mit Ligroin gemacht, der bessere Resultate lieferte. Aus Ligroin von 40 bis 80° Siedepunkt wurde sie in sehr schönen, feinen, farblosen Nadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt 91° ergaben.

Meßbare Kristalle erhielt ich aus hochsiedendem Ligroin.

Herr Professor Haushofer hatte die Güte, mir folgende Mitteilungen über dieselben zur Verfügung zu stellen:

„Kristallsystem monoklin.

Kurz prismatische, meist zugleich nach $\infty \bar{P} \infty$ tafelförmige Kristalle der Kombination $\infty \bar{P} \infty \,.\, \infty P \,.\, 0P$. Die Flächen von $\infty \bar{P} \infty$ und $0P$ sind etwas gewölbt, die Messungsresultate deshalb nur approximativ.

		Gemessen:
$\infty P : \infty P$ (über $\infty \bar{P} \infty$)	=	25° 43′,
$\infty P : 0P$	=	94° 3′,
$\infty \bar{P} \infty : 0P$	=	103° 55′.“

Die Säure löst sich leicht in Äther, Essigäther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Ligroin und Benzol.

Sie reduziert Permanganatlösung sehr stark und wird durch dieselbe vollständig zerstört ohne Rückbildung von α-Naphtoesäure. In diesem Verhalten stimmt sie nicht überein mit der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure, mit welcher sie sonst in ihren Eigenschaften manche Ähnlichkeit zeigt.

Die Verbrennung der schwer verbrennlichen Substanz mit chromsaurem Blei lieferte Zahlen, welche der Formel $C_{10}H_9COOH$ entsprechen.

0,1281 g gaben 0,3565 CO_2 und 0,0686 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	75,85	75,89
H	5,74	5,95

Das Silbersalz wird durch Zusatz von Silbernitrat zum Ammoniaksalz als voluminöser, weißer Niederschlag erhalten, welcher sich in heißem Wasser löst und beim Erkalten schwach rötliche Nadeln liefert, die einen Silbergehalt von 38,48 Proz. zeigten, berechnet 38,43 Proz.

Bei der Oxydation der in Soda gelösten Säure mit Permanganat wurde nur Phtalsäure neben einem Harz und einer wie Essigsäure riechenden Säure gewonnen.

Darstellung des Dibromids der Dihydrosäure.

1 g der Dihydrosäure wird in Schwefelkohlenstoff (25 g) gelöst und in eine Kältemischung gestellt. Hierzu wird eine Lösung von 1,5 g Brom in 10 ccm Schwefelkohlenstoff langsam zutröpfeln gelassen. Bei vorsichtigem Arbeiten kann dabei die Entwickelung von Bromwasserstoff vermieden werden. Nachdem das Gemenge einige Zeit gestanden hat, gießt man es auf ein Uhrglas aus und läßt den Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Brom verdunsten. Es hinterbleibt eine kristallinische, gelblich gefärbte Masse. Diese wird mit Äther aufgenommen, im Schütteltrichter mit schwefliger Säure und dann mit Wasser gewaschen.

Der Äther wird zum Teil verdunstet und hochsiedendes Ligroin zugefügt. Man erhält ein kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 125°; der Schmelzpunkt wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren bis zu 132° erhöht, meßbare Kristalle konnten aber nicht erhalten werden, da auch scheinbar gut ausgebildete Kristalle stets gekrümmte Flächen zeigten.

Sowinski beschreibt dieses Dibromid als harte, gelblich gefärbte Masse.

0,1499 g, mit Kalk geglüht, gaben 0,1696 AgBr, entsprechend 48,2 Proz. Brom, berechnet 47,9.

Das Dibromid entspricht demnach der Formel $C_{10}H_9Br_2COOH$.

Es ist leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroin und Benzol.

Gegen Permanganatlösung ist es beständig, erst nach längerem Stehen mit demselben tritt unter Bräunung Reduktion ein.

Ein Teil des Dibromids wurde mit Zinkstaub und Eisessig reduziert, es trat schon bei gewöhnlicher Temperatur Erwärmung ein. Nachdem die Lösung noch einige Augenblicke zum Kochen erhitzt, wird filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen. Hiervon wurde ein Teil nach dem Verdunsten des Äthers in Sodalösung gelöst und mit Permanganatlösung versetzt. Die Permanganatlösung wurde sehr energisch reduziert, und als das Mangansuperoxyd mit schwefliger Säure gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert war, blieb die Lösung auch bei längerem Stehen klar, es war also in der Lösung keine Naphtoesäure vorhanden.

Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 85° gefunden, die ursprüngliche Dihydrosäure ist also regeneriert worden. Mit alkoholischem Kali erwärmt, liefert das Dibromid Naphtoesäure.

Sowinski erhielt bei der Behandlung seines Bromides mit Soda darin unlösliche Kristalle, die er für Bromnaphtalin hält. Da das von mir dargestellte kristallinische Bromid, in Soda gelöst, gegen Permanganat beständig ist, rührt die Bildung seiner Kristalle wahrscheinlich von Zersetzungsprodukten des Bromides her oder von dem nicht kristallisierenden Teil.

Stabile Dihydro-α-naphtoesäure.

Kocht man die labile Säure mit verdünnter Natronlauge einige Stunden, so wird sie in die stabile verwandelt, welche beim Ansäuern nicht als Öl, sondern in Form von kristallinischen Flocken ausfällt. Sie ist viel schwerer löslich als die labile und braucht 3512 Tle. kaltes Wasser, während letztere schon von 552 Tln. aufgenommen wird. Aus Wasser kristallisiert sie in langen, dünnen Nadeln, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln ist sie leichter löslich.

Aus Essigäther konnten sehr große, wohlausgebildete Kristalle gezüchtet werden, worüber Herr Professor Haushofer folgendes angab:

„Kristallsystem monoklin.

$$a:b:c = 1{,}5339:1:1{,}5657;\ \beta = 59^0\,12'.$$

Prismatische Kristalle der Kombination $\infty \bar{P} \infty$ (100) = a, $-\bar{P}\infty$ (101) = r, $\bar{P}\infty$ (10$\bar{1}$) = s, ∞P (110) = p, $\infty \bar{P} 2$ (120) = q.

	Gemessen	Berechnet
$a:r$ = (100) (101) =	*150° 44′	—
$a:s$ = (100) (10$\bar{1}$) =	*120 38	—
$a:p$ = (100) (110) =	*143 8	—
$p:p$ = (110) (1$\bar{1}$0) =	106 12	106° 16′
$r:p$ = (101) (110) =	134 27	134 16
$s:p$ = (10$\bar{1}$) (100) =	114 0	114 3
$q:q$ = (120) (120) =	112 30	112 38
$r:q$ = (101) (120) =	119 6	118 56“

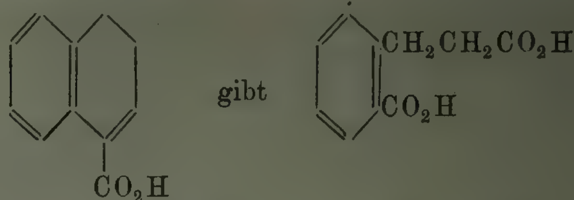
Der Schmelzpunkt der rohen Säure liegt bei 115°, der der umkristallisierten bei 125°. Sowinski gibt 112° an.

Die Verbrennung ergab: C 75,9 Proz., H 5,9 Proz.; berechnet C 75,85 Proz., H 5,7 Proz.

Das Silbersalz kristallisiert aus heißem Wasser in weißen Nadeln, die sich an der Luft allmählich rötlich färben.

	Berechnet	Gefunden
Ag	38,4	38,5

Die stabile Säure sollte ihrer Konstitution nach bei der Oxydation mit Permanganat Dihydrozimt-o-carbonsäure liefern. Dies ist nun auch wirklich der Fall und damit ist für sie die Konstitution einer Δ^1-Dihydronaphtoesäure streng nachgewiesen.



Ein großer Teil der Säure wird bei der Oxydation offenbar ganz verbrannt, da das zwölffache Gewicht Permanganat verbraucht wurde, während die Oxydation zur Hydrozimtcarbonsäure nur etwa das doppelte Gewicht verlangt.

Die Oxydation wurde ausgeführt, wie dies bei der labilen Säure beschrieben worden. Die konzentrierte und angesäuerte Lösung gab beim Extrahieren mit Äther nach Verjagen desselben einen Rückstand, der zu kleinen, gelblich gefärbten Nadeln erstarrte.

Zur Reinigung [1]) führte ich die erhaltene Säure in das Baryumsalz über. Sie wurde in Barytwasser gelöst, einige Zeit mit Tierkohle gekocht und der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt. Nach hinreichender Konzentrierung der Lösung wurde die Säure mit Salzsäure ausgefällt, wobei ein glänzender Kristallbrei erhalten wurde. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser erhielt ich das Oxydationsprodukt bei raschem Erkalten in farblosen, glänzenden Nadeln, bei langsamer Ausscheidung in perlmutterglänzenden, silberweißen Täfelchen. Der Schmelzpunkt lag bei 165°.

Nach diesen Eigenschaften ist die Säure also als Hydrozimt-o-carbonsäure anzusprechen. In der Mutterlauge konnten geringe Mengen von Phtalsäure nachgewiesen werden.

Dibromid der stabilen Dihydro-α-naphtoesäure.

1 g der Säure wird in 25 g Schwefelkohlenstoff gelöst; 2 g Brom, in 10 g Schwefelkohlenstoff gelöst, werden langsam zu dieser Lösung zugegossen. Es tritt keine erhebliche Erwärmung ein, so daß ein Kühlen überflüssig ist. Nach einer Stunde wird die Lösung auf ein Uhrglas ausgegossen; nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs und Broms bleibt eine kristallinische, gelb gefärbte Masse zurück, welche mit Äther aufgenommen und mit schwefliger Säure, dann mit Wasser gewaschen wird. Nachdem ein Teil des Äthers verdunstet ist, wird hochsiedendes Ligroin zugegeben und die Lösung der Kristallisation überlassen. Ich erhielt scheinbar gut ausgebildete, etwas gelblich gefärbte Kristalle, welche bei 152° schmolzen. Sie konnten jedoch nicht gemessen werden, da sie stets krumme Flächen zeigten.

Sowinski findet den Schmelzpunkt 136°.

Gegen Permanganat ist das Dibromid beständig, erst nach längerem Stehen tritt Entfärbung ein.

---

[1]) Bamberger, Ber. 21, 1120.

Eine Brombestimmung lieferte folgendes Resultat:

Substanz: 0,3269; erhaltenes Bromsilber: 0,3693; gefunden: 48,05 Proz. Br; berechnet 47,9 Proz. Br.

Durch Reduktion des Dibromids mit Zinkstaub und Eisessig wurde wieder die umgelagerte Säure vom Schmelzpunkt 125° erhalten.

Beim Kochen des Dibromids mit methylalkoholischem Kali entstand eine kirschrote Lösung unter eigentümlichem, aromatischem Geruche. Die Säure wurde mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, filtriert, ausgewaschen und in Sodalösung gelöst. Beim Zusatz von Permanganat wurde dieses noch sehr heftig reduziert; die mit Permanganat rot gefärbte Lösung wurde mit schwefliger Säure entfärbt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; es entstand eine weiße Fällung, die durch Schmelzpunktbestimmung als α-Naphtoesäure nachgewiesen werden konnte.

Es wird also auch bei diesem Dibromid durch methylalkoholisches Kali α-Naphtoesäure zurückgebildet, aber in weit geringerer Menge als bei dem Dibromid der nicht umgelagerten Säure, da wieder viel Dihydrosäure zurückgebildet wird.

Tetrahydro-α-naphtoesäure.

Die Dihydronaphtoesäuren, sowie die Naphtoesäure werden in der Wärme von Natriumamalgam sehr langsam, aber vollständig zu der Tetrahydrosäure reduziert. 5 g Naphtoesäure wurden mit 8,5 g Soda und 50 g Wasser am Rückflußkühler unter allmählichem Zusatz von Natriumamalgam gekocht, bis die Lösung in Soda Permanganat in der Kälte nicht mehr sofort entfärbte. Sowinski gibt zwar an, daß die Säure von Permanganat sofort oxydiert werde, es ist dies aber nicht richtig und beweist, daß derselbe eine mit der Dihydrosäure verunreinigte Tetrahydrosäure unter den Händen gehabt und nicht den Versuch gemacht hat, die Säure nach den von Baeyer eingeführten Methoden zu reinigen.

Es geht dies bis zur Evidenz aus folgenden Versuchen hervor, die angestellt wurden, um die Beständigkeit verschiedener gesättigter Säuren zu prüfen.

Gleiche Quantitäten folgender Säuren wurden in den gleichen Mengen Sodalösung gelöst und mit einem Tropfen Permanganatlösung versetzt.

Tetrahydro-α-naphtoesäure	ist beständig	circa	2	Minuten.
α-Naphtoesäure	„ „	„	1	Stunde.
Hexahydrophtalsäure	„ „	„	10	Stunden.
Hexahydroterephtalsäure	„ „	„	3	Tage.
Phtalsäure und Terephtalsäure	haben nach		5	Wochen noch nicht entfärbt.

Aus diesem Verhalten ergibt sich nun auch der Weg, um die Tetrahydrosäure vollständig zu reinigen.

Nach dem Kochen wird die Flüssigkeit neutralisiert, dann nach dem Entfernen der Kieselsäure angesäuert und darauf mit Soda und etwas Permanganatlösung versetzt, bis die violette Färbung kurze Zeit stehen bleibt. Auf Zusatz von schwefliger Säure und Schwefelsäure fällt nun ein Öl oder auch Flocken aus, die sich beide bald in Kristalle vom Schmelzpunkt 77 bis 78° verwandeln. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Essigäther erhält man meßbare, sehr schöne Kristalle, welche bei 85° schmelzen, während Sowinski den Schmelzpunkt 80° findet.

Herr Professor Haushofer machte mir darüber folgende Mitteilungen:

„Kristallsystem triklin.

Kurz prismatische Kristalle, deren Flächenausbildung eine genaue Messung nicht gestattete. Die vorherrschenden Flächen *m*, *n*, *t* und *s* ergaben folgende annähernde Werte:

$m:n = 101^{0}\,30'$
$m:s = 134\;30$
$n:s = 102\;43$
$n:t = 139\;40$
$s:t = 103\;7$"

Die Säure ist in Wasser, aus dem sie in schönen Kristallen erhalten werden kann, ziemlich löslich. 1 Tl. löst sich in der Kälte in 1052 Tln. Wasser.

Mit Bleichromat wurden bei der Analyse 75,1 Proz. C und 7,2 Proz. H gefunden, während 75 Proz. C und 6,8 Proz. H der Berechnung entsprechen.

Das Silbersalz kristallisiert aus heißem Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in verfilzten Nadeln, die leicht rötlich werden.

Die geringe Beständigkeit, welche die Tetrahydrosäure dem Permanganat gegenüber zeigt, tritt auch in ihrem Verhalten gegen Brom hervor, mit welchem ihr Chlorid schon in der Kälte ein Substitutionsprodukt liefert.

Ehe noch festgestellt war, daß die vorliegende Tetrahydrosäure den Charakter einer gesättigten Säure hat, wurde der Versuch gemacht, Brom zu derselben zu addieren. Die Säure wurde mit dem Doppelten der berechneten Menge Phosphorpentachlorid gemengt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle Säure gelöst, d. h. in das Chlorid übergeführt war. Dann wurde unter Abkühlung Brom zugegeben; das Produkt wurde im Schütteltrichter mit schwefliger Säure wiederholt gewaschen, bis es so ziemlich entfärbt war, dann mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde ebenfalls mit schwefliger Säure, dann mit Wasser gewaschen; nach Verdunsten des Äthers wurde das Chlorid mit konzentrierter Ameisensäure auf dem Wasserbade erwärmt, um es zu verseifen. Das Produkt wurde in Eisessig gelöst und mit Wasser ausgespritzt, wobei ein gelber, kristallinischer Körper erhalten wurde. Nach

mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigäther wurde eine Brombestimmung gemacht, welche einen Gehalt von 30,9 Proz. Brom ergab. Diese Zahl stimmt am besten mit dem Prozentgehalt (31,3 Proz.) eines Monobromsubstitutionsproduktes überein.

Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

Zur Charakterisierung der Säure wurde ferner noch durch Behandlung des Chlorids mit Ammoniak ein Amid dargestellt, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol in weißen, bei 116° schmelzenden Nadeln erhalten wurde.

	Berechnet	Gefunden
N	8,0	8,7

Das von Bamberger[1]) aus der isomeren, in dem nicht mit Carboxyl verbundenen Benzolring hydrierten Tetrahydro-α-naphtoesäure dargestellte Amid schmilzt bei 182°.

Über die Reduktionsprodukte der β-Naphtoesäure; von **Eduard Besemfelder.**

Labile Dihydro-β-naphtoesäure.

Zur Darstellung der β-Naphtoesäure eignet sich am besten die Verseifung des Nitrils mit Schwefelsäure.

100 g käufliches β-Naphtonitril von Schuchardt werden in 200 ccm Eisessig gelöst, dann gleiche Volumina reine konzentrierte Schwefelsäure und Wasser zugegeben und auf dem Sandbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach anderthalb Stunden etwa setzen sich am oberen Teile des Rundkolbens lange Nadeln an, die vorher ölige Masse erstarrt vollständig zu einem Kristallkuchen; die Verseifung ist vollendet.

Die abgesaugte und mit Wasser gewaschene Kristallmasse wird in Sodalösung gelöst und die stark alkalische Flüssigkeit längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheiden sich hierbei etwas Harz und in Soda unlösliche sonstige Verunreinigungen ab, die durch heißes Filtrieren durch ein angefeuchtetes Filter zurückgehalten werden.

Aus dem wasserhellen Filtrat wird die β-Naphtoesäure durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Sie fällt in großen, weißen, aus Nadeln bestehenden Flocken aus, welche bei 180 bis 181° schmelzen und nur sehr wenig Verunreinigungen enthalten.

Durch Lösen der Säure in möglichst wenig absolutem Alkohol in der Hitze, Kochen mit Tierkohle und Ausspritzen mit heißem Wasser wird dieselbe in durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 182°, also in ganz reinem Zustande erhalten.

Aus Aceton erhielt ich die so gereinigte β-Naphtoesäure in sehr schönen, wasserhellen, tafelförmigen Kristallen. Herr Prof. Dr. Haushofer hatte die Güte, mir über dieselben folgende kristallographische

[1]) Ber. 22, 625.

Notizen zukommen zu lassen, die ich hier anführe, weil ich überall als die der β-Naphtoesäure eigentümliche Kristallform die nadelförmige angegeben finde:

„Flach prismatische Kristalle des monoklinen Systems, die Kombination des Orthopinakoides a mit der Basis c und dem positiven Hemidoma r darstellend, nach der Orthodiagonale gestreckt; $a:r = 103^{0}\,26'$, $a:c = 97^{0}\,56'$.

Gut charakterisiert durch eine sehr vollkommene Spaltbarkeit parallel a, ferner dadurch, daß eine der optischen Achsen nahezu senkrecht auf a steht und das Achsenbild im konvergenten polarisierten Lichte fast zentrisch erkennen läßt.“

Die β-Naphtoesäure ist sehr schwer löslich in Wasser. 1 Tl. trockener Säure bedarf 32 662 Tle. Wasser von 14⁰ C zur Lösung.

Zur Darstellung der Dihydrosäure wurden 10 g β-Naphtoesäure mit 6 g Kaliumcarbonat in 100 g Wasser gelöst, die Lösung in einen starkwandigen Kolben gebracht, diese im Kältegemisch stark abgekühlt, und 150 g (3 proz.) in erbsengroße Stückchen zerschlagenes Natriumamalgam auf einmal zugegeben.

Unter fortwährendem Durchleiten eines mäßigen Kohlensäurestromes zur Abstumpfung des freien Alkalis wird die zeitweise im Kältegemisch gekühlte Salzlösung, die jedoch nie zum Gefrieren kommen darf, so lange umgeschüttelt, bis alles Amalgam verflüssigt ist.

Die Reaktion ist beendet, wenn eine mit Soda und Permanganat behandelte Probe der Säure beim Ansäuern nicht mehr einen Niederschlag von β-Naphtoesäure gibt, was nach obiger Vorschrift in 25 bis 30 Minuten der Fall ist. Die Anwendung des Kaliumcarbonats anstatt des Natriumcarbonats erwies sich wegen der größeren Löslichkeit des Kaliumsalzes als vorteilhaft.

Beim Ansäuern der erhaltenen Lösung scheidet sich ein kristallinisch erstarrendes Öl ab, welches beim Umkristallisieren aus heißem Wasser stark glänzende kurze Prismen vom Schmelzpunkt 103 bis 104⁰ liefert. Diese Kristalle sehen aus, als ob sie eine einheitliche Zusammensetzung besäßen. Es ist dies aber nicht der Fall, da man sie durch fraktionierte Fällung eines Salzes in die weiter unten beschriebene stabile Säure und die labile Säure zerlegen kann, welch letztere sonderbarerweise denselben Schmelzpunkt besitzt, wie das ursprüngliche Säuregemisch. Aus diesem Grunde kann man nicht sicher wissen, ob Sowinski, welcher den Schmelzpunkt 103⁰ angibt, dasselbe Säuregemisch oder die reine Säure in Händen gehabt hat. Ich bin geneigt, ersteres anzunehmen, da es mir nie gelang, durch Reduktion zu einem einheitlichen Produkte zu kommen.

Die fraktionierte Fällung liefert zuerst eine bei 160⁰ schmelzende Säure, welche hauptsächlich aus der stabilen Säure besteht, dann sinkt der Schmelzpunkt der einzelnen Portionen bis 104 bis 105⁰ und bleibt schließlich konstant. Die aus der so erhaltenen Lösung gefällte Säure

wird in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt, heiß filtriert, mit der mehrfachen Menge heißen Wassers versetzt und langsam abgekühlt. Hierbei scheidet sich die labile Säure in kleinen, dicken, glasglänzenden Prismen ab, die bei 104 bis 105° schmelzen und sich bei 14° C in 1734 Tln. Wasser lösen.

Herr Prof. Haushofer hatte die Güte, mir über diese Kristalle folgende Mitteilungen zu machen:

„Mikroskopische Prismen, vermutlich dem rhombischen System angehörend, an den Enden durch domatische Flächen begrenzt.“

Bei der Analyse gab die Säure stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	75,9	75,6
H	5,7	5,76

Das Silbersalz, als weißer Niederschlag erhalten, gab bei der Analyse 38,5 Proz. Ag, berechnet 38,4 Proz. Es konnte nicht aus heißem Wasser umkristallisiert werden, da sich hierbei metallisches Silber bildete. Permanganat lieferte mit der in Soda gelösten Säure von nachweisbaren Produkten nur Phtalsäure und Oxalsäure. Ferricyankalium in alkalischer Lösung führt die Säure dagegen nach zweistündiger Digestion auf dem Wasserbade in β-Naphtoesäure zurück. Versuche, Bromwasserstoff zu addieren, gaben kein günstiges Resultat.

Einwirkung von Brom auf die labile Dihydro-β-naphtoesäure. — 10 g Dihydro-β-naphtoesäure werden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, im Kältegemisch stark abgekühlt und 20 g trockenes Brom, mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt, unter Lichtabschluß langsam zutröpfeln gelassen. Nach zweistündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt in eine flache Schale gegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dabei entweicht fortwährend Bromwasserstoff.

Der so erhaltene gelbrote, schmierige Rückstand wird in Äther gelöst, mit schwefliger Säure entfärbt und mit Soda geschüttelt, wobei eine wieder verschwindende Trübung bemerkt wird. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende halb kristallinische, halb harzige Masse wurde so lange mit Ligroin auf dem Tonteller durchgeknetet, bis ein trockenes Pulver erhalten wurde. Dieses lieferte beim Umkristallisieren aus Äther bei Winterkälte sehr schöne Kristalle von der Zusammensetzung $C_{11}H_9BrO_2$:

	Berechnet für $C_{11}H_9BrO_2$	Gefunden
C	52,13	52,43
H	3,55	3,88
Br	31,62	31,35

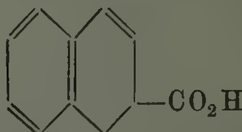
Es liegt also ein Monobromlacton der Tetrahydro-β-naphtoesäure vor.

Herr Prof. Dr. Haushofer hat mir über die Kristallform desselben gütigst folgende kristallographische Notizen zukommen lassen:

„Prismatische Kristalle des monoklinen Systems, die Kombination zweier Prismen mit drei Hemidomen und einer Hemipyramide repräsentierend; die Kantenwinkel der beiden Prismen an der Klinodiagonalen betragen (annähernd) 107° 41′ und 74° 33′; angedeutet finden sich noch die beiden vertikalen Flächenpaare."

Der Körper schmilzt bei 124° unter Zersetzung und löst sich seiner Lactonnatur entsprechend nicht in kalter Sodalösung, wohl aber in heißer nach längerer Digestion. Er ist auch in heißem Wasser nach längerer Einwirkung löslich. Sowinski hat bei der Behandlung des Bromids der labilen Dihydro-α-naphtoesäure mit Soda ebenfalls ein darin unlösliches, kristallinisches Produkt erhalten, von dem er sagt: „Dieser Niederschlag enthält Brom, ist aber keine Säure mehr, da er sich nicht wieder in Soda löst, also ein gebromtes Naphtalin." Nach dem Obigen ist dieser Schluß nicht berechtigt.

Da die labile Dihydronaphtoesäure nur folgende Konstitution haben kann:



so ergeben sich für das Dibromid und das Lacton, welches wegen seiner Beständigkeit nur ein γ-Lacton sein kann, folgende Formeln:



Da ferner die β-Naphtoesäure in dem reduzierbaren Ring nur ein einziges γ-Kohlenstoffatom enthält, beweist die Bildung des Lactons umgekehrt die aus der Analogie mit der Hydroterephtalsäure abgeleitete Konstitution der labilen Säure und ist somit für die Theorie der hydrierten β-Naphtoesäuren von fundamentaler Wichtigkeit.

Die Bildung des Lactons beginnt offenbar spontan ohne Einwirkung von Soda, da die Lösung des frisch bereiteten Bromids beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs fortwährend Bromwasserstoff entwickelt. Andererseits ist sie bei der Behandlung des Bromids mit Soda keine vollständige, da die aus der Soda abgeschiedene ölige und bald harzig werdende Säure bei weiterer Behandlung mit Soda neue Mengen des Lactons liefert. Das Dibromid selbst konnte in keiner Weise gereinigt oder in den kristallisierten Zustand übergeführt werden.

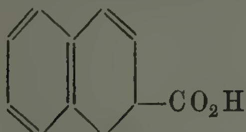
Das vorliegende Lacton entspricht vollständig dem Tribromhexahydroterephtallactonmethyläther [1]), wie letzterer durch Zinkstaub und Eisessig in die Äthersäure der ursprünglichen $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtal-

[1]) Lieb. Ann. **245**, 156; **258**, 30.

säure, so wird ersteres dadurch in die zugrunde liegende labile Dihydro-β-naphtoesäure zurückverwandelt. Dasselbe findet auch bei dem frisch bereiteten Dibromid statt. Letzteres sowie das Lacton liefern bei der Behandlung mit alkoholischem Kali β-Naphtoesäure.

Stabile Dihydro-β-naphtoesäure.

Die labile Säure verträgt längeres Kochen mit Wasser, wird dagegen beim Kochen mit Natronlauge umgelagert. Dieser Vorgang ist aber kein glatter. Bei Zutritt von Luft bildet sich immer Naphtoesäure zurück und außerdem ist die Umlagerung nie eine vollständige, indem bei den verschiedensten Bedingungen stets ein Gemenge der stabilen mit unveränderter labiler Säure erhalten wurde. Es erklärt sich dies dadurch, daß der Benzolkern ebenso eine anziehende Wirkung auf die doppelte Bindung ausübt wie die Carboxylgruppe. Die dem Carboxyl gegenüber labile doppelte Bindung ist daher dem Benzolkern gegenüber stabil, wie ein Blick auf die Formel sofort zeigt:



Zur Darstellung der Säure wurde, um die Gegenwart der schwieriger zu trennenden Naphtoesäure zu vermeiden, die Reduktion in der Wärme bis zum Verschwinden der Naphtoesäure vorgenommen, nachdem ich mich überzeugt hatte, daß hierbei ein ganz ähnliches Säuregemisch neben einer geringen Menge Tetrahydrosäure gebildet wird.

10 g β-Naphtoesäure werden mit der berechneten Menge Kalilauge (1 : 2) und 100 ccm Wasser in Lösung gebracht und 200 g 3 proz. Natriumamalgam zugegeben. Nach dreiviertel- bis einstündigem Erhitzen auf dem Sandbade in einem 300 ccm fassenden Rundkolben am Rückflußkühler ist die Reduktion beendet, was man daran erkennt, daß nach der gewöhnlichen Behandlung mit Permanganat sich beim Ansäuern entweder gar nichts abscheidet oder Tetrahydrosäure, die durch Schmelzen unter heißem Wasser und viel größere Löslichkeit leicht von der Naphtoesäure zu unterscheiden ist.

Das Säuregemenge wird in der nötigen Menge $^1/_{10}$-Normalammoniak gelöst und mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure ganz wie bei der Reindarstellung der labilen Dihydrosäure fraktioniert gefällt. Durch Vereinigung der gleich schmelzenden Fraktionen und abermaliges fraktioniertes Fällen gelingt es, bis 65 Proz. bei 160 bis 161° schmelzender stabiler Dihydrosäure zu gewinnen, der Rest ist ein Gemenge von labiler Dihydrosäure und Tetrahydrosäure, das zur Darstellung von reiner Tetrahydrosäure verwendet werden kann.

Die so erhaltene rohe Säure wird auf dem Wasserbade in möglichst wenig Benzol gelöst, dann Tierkohle zugegeben und am Rückfluß-

kühler so lange gekocht, bis die Gelbfärbung der Lösung fast vollständig verschwunden ist.

Die siedende Lösung wird durch ein dreifaches Filter abgesogen und die so von der Tierkohle befreite Lösung dem Erkalten überlassen. Die Säure scheidet sich in schönen, perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen aus, die, im Toluolbade getrocknet, bei 161° schmelzen.

Die Elementaranalyse dieser Säure, die durch ihre Schwerverbrennlichkeit sehr viel Mühe machte, gab beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kali im Sauerstoffstrom folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	75,87	75,66
H	5,74	6,0

Diese Säure ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Es löst sich 1 Tl. Säure in 19 318 Tln. Wasser (14°). In warmem Wasser ist sie leichter löslich und schmilzt nicht unter siedendem Wasser: ein charakteristischer Unterschied von der labilen Dihydrosäure. Derselbe Unterschied in bezug auf Löslichkeit findet sich auch in den Salzen beider Säuren. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Ligroin und ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff.

Trotz mannigfacher Versuche konnte auch diese Säure nicht in schön ausgebildeten, großen Kristallindividuen erhalten werden.

Der Güte des Herrn Prof. Dr. Haushofer verdanke ich folgende Angaben:

„Stabile Dihydro-β-naphtoesäure, Schmelzpunkt 161°.

Aus Benzol: Perlmutterglänzende, feinschuppige Kristallmasse, aus sehr kleinen, sehr dünnen Blättchen von rektangulären oder quadratischen Umrissen zusammengesetzt, welche dem rhombischen oder monoklinen System angehören.

Aus wässeriger Lösung: Feinschuppige Kristallmasse von dem gleichen morphologischen Charakter wie die aus Benzol erhaltene, nur sind die Täfelchen mehr in die Länge gezogen.“

Das Silbersalz, ein amorpher, weißer Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser bräunt, gab den berechneten Silbergehalt 38,4 Proz.

Mit alkalischem Ferricyankalium regeneriert diese Säure wie ihr labiles Isomeres β-Naphtoesäure. Von Permanganat wurde sie sofort oxydiert. Da der Verbrauch an diesem Reagens nur ein verhältnismäßig geringer war — 420 ccm einer 4 proz. Lösung genügten, um mit 4 g Säure eine in der Kälte eine Stunde lang stehen bleibende violette Färbung zu erzeugen — hoffte ich ein charakteristisches Oxydationsprodukt in dem gelben, harzigen Rückstand des ätherischen Auszuges zu finden. Es gelang mir aber nur Phtalsäure und Oxalsäure daraus zu isolieren. Demnach kann die Frage, welche von den beiden möglichen stabilen Formen der Dihydro-β-naphtoesäure zukommt:

1. 

2. 

experimentell noch nicht entschieden werden, wenn es auch wahrscheinlich ist, daß die labile doppelte Bindung die erste sich ihr darbietende stabile Stellung einnimmt, d. h., daß der Säure die Formel 1 zukommt.

Die leichte Oxydierbarkeit der Säure beim Kochen in alkalischer Lösung stimmt auch mit dieser Formel überein, da die zwei Methylengruppen sich ebenso, wie die so leicht abspaltbaren Wasserstoffatome der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure in der Parastellung befinden. Demnach wäre also eine Säure von der Konstitution 2 noch aufzufinden. Bromwasserstoff konnte nicht zu der Säure addiert werden. Die Methyläther der stabilen wie auch der labilen Säure wurden nur als Öle erhalten. Sowinski scheint diese Säure, welche er durch Umkristallisieren des Kalksalzes erhalten hat, in fast reinem Zustande in Händen gehabt zu haben, da er den Schmelzpunkt 158° angibt. Dagegen ist seine Angabe, Brom wirke momentan unter starker Bromwasserstoffentwickelung darauf ein, nicht recht erklärlich, da ich gefunden habe, daß Brom sich zu der in Chloroform gelösten Säure einfach hinzu addiert. Sollte Sowinski vielleicht in diesem Falle das Brom direkt zu der Säure gefügt haben, während er bei den α-Derivaten und bei dem labilen β-Derivat eine Lösung in Schwefelkohlenstoff angewendet hat? Oder war seine Säure doch nur ein Gemisch der labilen und der stabilen Form, oder etwa das andere stabile Isomere, da er die labile Säure 5 bis 6 Stunden mit Natronlauge erhitzte, während ich die Naphtoesäure nur $^3/_4$ bis 1 Stunde mit Natriumamalgam kochte?

Dibromid der stabilen Dihydro-β-naphtoesäure.

3 g Dihydrosäure wurden in 60 ccm Chloroform gelöst, mit Eiswasser gekühlt und unter Lichtabschluß nach und nach 6 g Brom, in 30 ccm Chloroform gelöst, zugegeben.

Die Entfärbung des Broms erfolgte äußerst langsam, und ein Entweichen von Bromwasserstoff war nicht zu bemerken, wie bei der Addition von Brom zur labilen Dihydro-β-naphtoesäure.

Nachdem die Lösung zwei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen war, wurde dieselbe zur freiwilligen Verdunstung des Chloroforms und überschüssigen Broms in eine flache Kristallisationsschale gegossen.

Die zurückbleibende, kristallinische und wenig schmierige, braungelbe Masse wurde mit Äther aufgenommen, im Schütteltrichter mit wässeriger schwefliger Säure zur Entfernung des noch anhaftenden Broms und dann oftmals mit Wasser gewaschen und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet.

Die nach dem Verdunsten des Äthers erhaltene kristallinische Masse ist fast vollkommen farblos, aber immer noch durch eine zähe, schmierige Substanz verunreinigt.

Nach fünf- bis sechsmaligem Waschen mit Ligroin auf der Tonplatte unter Bearbeitung mit dem Spatel wird das Harz fast vollkommen entfernt.

Die so gereinigte gebromte Säure wird nun in ätherischer Lösung mit Ligroin versetzt und aus derartiger Lösung mehrmals umkristallisiert. Beim langsamen Verdunsten in der Winterkälte wird die Säure in sehr schönen, aus tafelförmigen Gebilden bestehenden Kristallkrusten erhalten.

Herr Prof. Dr. Haushofer machte mir über die Kristalle folgende Mitteilungen:

„Dihydro-β-naphtoesäuredibromid, Schmelzpunkt 208°. Tafelförmige Kristalle des monoklinen Systems, die Kombination der basischen Fläche mit der positiven und negativen Hemipyramide repräsentierend. Die Basis waltet vor. Die Winkelmessung gab folgende annähernde Werte:

$(111)(001) = 139^{0}\,30'$ (negative Hemipyramide zur Basis),
$(1\bar{1}\bar{1})(001) = 67\ 41$ (positive Hemipyramide zur Basis),
$(111)(1\bar{1}\bar{1}) = 118\ 30$ (klinodiagonale Polkante der negativen Hemipyramide),
$(1\bar{1}\bar{1})(1\bar{1}\bar{1}) = 86\ 14$ (klinodiagonale Polkante der positiven Hemipyramide)."

Das so erhaltene Dibromid der Dihydro-β-naphtoesäure löst sich in Sodalösung leicht klar auf ohne jede Spur einer Lactonbildung und ist sehr beständig gegen Permanganat, ähnlich wie β-Naphtoesäure.

Aus der Sodalösung fällt es beim Ansäuern, ganz ähnlich wie die β-Naphtoesäure, sogleich flockig aus, ist ziemlich schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem, aus dem es sich beim Abkühlen unter Trübung unverändert wieder abscheidet.

Die Brombestimmuug ergab 48,2 Proz. Br; für die Formel $C_{11}H_{10}Br_2O_2$ berechnet 47,9 Proz. Br. Bei der $^1/_4$stündigen Digestion mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade liefert es reine Naphtoesäure, ohne sich dabei zu bräunen, wie das gebromte Lacton. Dies stimmt mit der angenommenen Formel überein, da das davon abgeleitete Bromid durch einfache Bromwasserstoffabspaltung zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen Naphtoesäure regenerieren kann. Zinkstaub und Eisessig liefern eine bei 156 bis 159° schmelzende Säure, die dem Anschein nach mit der ursprünglichen, stabilen Säure identisch ist.

Tetrahydro-β-naphtoesäure.

Die beiden Dihydrosäuren werden von Natriumamalgam in der Kälte nicht und in der Wärme nur langsam zur Tetrahydrosäure reduziert. Zur Darstellung der Säure wendet man zweckmäßig Naphtoe-

säure an. Was die unten angegebenen Verhältnisse anbetrifft, so muß dahingestellt bleiben, ob sie für reines Natriumamalgam gültig sind, da nach Prof. v. Baeyers erst später gemachten Beobachtungen das von mir angewendete, in eisernen Gefäßen dargestellte Amalgam sich in vielen Fällen anders verhält, wie das in irdenen bereitete [1]).

5 g β-Naphtoesäure werden mit 13 ccm Kalilauge (1 : 2) und 50 ccm Wasser gelöst, 100 g in erbsengroße Stücke zerschlagenes Natriumamalgam zugegeben und im 300 ccm-Rundkolben am Rückflußkühler auf dem Sandbade erhitzt. Im Anfang muß vorsichtig erwärmt werden, da die Masse sehr stark schäumt. Nach dem Verbrauche des Amalgams wird frisches, jedesmal in einer Portion von 100 g, zugegeben und mit dem Erhitzen und Zusatz von Amalgam fortgefahren, bis eine herausgenommene Probe, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und wieder Alkalischmachen mit Soda, auf Permanganat nicht mehr reduzierend wirkt, was nach Verbrauch von 800 g Amalgam und etwa siebenstündigem Erhitzen der Fall war. Nach Entfernung der Kieselsäure auf dem gewöhnlichen Wege wird die Säure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

Auch diese Säure scheidet sich ölig ab und wird erst nach kurzem Stehen oder gleich nach dem Rühren kristallinisch. Die abgesaugte Säure wird in möglichst wenig Sodalösung gelöst, im Kältegemisch stark abgekühlt und rasch so lange Permanganatlösung zugegeben, bis die Farbe desselben bestehen bleibt. Ist dies eingetreten, so wird die dadurch von allen Spuren Dihydrosäure befreite Tetrahydrosäure mit Natriumdisulfit und verdünnter Schwefelsäure behandelt, die ausgefällte Säure abgesaugt, gut ausgewaschen, abgepreßt und auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Die lufttrockene, so noch gelb gefärbte Säure schmilzt bei 93 bis 94°.

Zur Reinigung wird dieselbe in möglichst wenig heißem, absolutem Alkohol gelöst und mit Tierkohle am Rückflußkühler so lange gekocht, bis die Gelbfärbung der Lösung verschwunden ist.

Hierauf wird die heiße Lösung auf dem Warmwassertrichter durch ein dreifaches Filter abgesaugt und mit so viel heißem Wasser ausgespritzt, bis die erste Abscheidung von Kristallnadeln erfolgt.

Beim langsamen Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Kristallbrei aus schönen, durchsichtigen Kristallnadeln. Diese Kristalle werden abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die reine Säure schmilzt bei 96°.

Sowinski findet den Schmelzpunkt 94° und gibt an „Permanganat wirkt sofort ein“. Seine Säure war daher nicht rein.

---

[1]) Diese Bemerkung gilt für die sechs ersten Abhandlungen über die Konstitution des Benzols. Baeyer.

Tabelle
über das physikalische und chemische Verhalten der α- und der β-Naphtoesäure und ihrer Reduktionsprodukte.

	Naphtoesäure		Stabile Dihydronaphtoesäuren		Labile Dihydronaphtoesäuren		Tetrahydrosäuren	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Löslichkeitsverhältnis	1 : 9786	1 : 32662	1 : 3512	1 : 19318	1 : 552	1 : 1734	1 : 1052	1 : 1661
Schmelzpunkt	160°	182°	125°	161°	91°	104°	85°	96°
Verhalten gegen $KMnO_4$ in der Kälte in Sodalösung	beständig	beständig	werden momentan zerstört		werden momentan zerstört		beständig[1])	beständig[1])
Oxydationsprodukt	Phtalsäure	Phtalsäure	Orthocarbondihydrozimtsäure	Phtalsäure und Oxalsäure	Phtalsäure und Oxalsäure	Phtalsäure und Oxalsäure	Phtalsäure und Oxalsäure	Phtalsäure und Oxalsäure
Verhalten gegen ammoniakalisches Silbernitrat	reduzieren nicht beim Erwärmen		reduzieren beim Erwärmen		reduzieren beim Erwärmen		reduzieren nicht beim Erwärmen	
Oxydation durch Kochen mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung		bleibt eine Stunde unverändert		β-Naphtoesäure		β-Naphtoesäure		eine Stunde beständig, bei mehrstündigem Erwärmen zerstört

[1]) Unter beständig ist hier verstanden, daß man die Lösung in der Kälte violett färben kann, wenn diese Färbung auch bald verschwindet. Bei den Dihydrosäuren schlägt die Farbe momentan in Braun um.

Die Analyse gab stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	75,0	74,88
H	6,8	6,9

Die Säure ist in Wasser von 14⁰ ein wenig leichter löslich als die labile Dihydrosäure. Erstere braucht 1661 Tle., letztere 1734. Aus der heiß gesättigten Lösung kristallisiert sie in durchsichtigen, mikroskopischen Nadeln, von denen Herr Prof. Haushofer folgendes sagt:

„Aus Wasser wie aus Alkohol in mikroskopischen Kristallnadeln von gleichem morphologischen und optischen Charakter. Diese Formen sind übrigens denen der labilen Dihydro-β-naphtoesäure so ähnlich, daß sie kaum von denselben zu unterscheiden sind.“

Die mit Soda gelöste Säure wird von Permanganat wie die Tetrahydro-α-naphtoesäure nicht momentan zerstört, sie ist also eine gesättigte Säure, die sich in ihrem ganzen chemischen Verhalten auch als solche erweist.

Sie reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nicht in der Wärme.

Mit alkalischer Ferricyankaliumlösung eine Stunde auf dem Wasserbade digeriert, blieb die Tetrahydrosäure unverändert, nach dreistündigem Erhitzen war sie vollkommen zerstört.

Brom wird von einer Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung der Säure in der Kälte unter Lichtabschluß nicht entfärbt, auch nicht bei langem Stehen.

Das Silbersalz ist in Wasser leichter löslich als das der Dihydrosäuren, färbt sich aber beim Umkristallisieren rötlich.

Das gefällte enthielt 38,08 Proz. Ag, berechnet 38,16 Proz.

Bei der Oxydation der in Soda gelösten Säure mit Permanganat, welche wegen ihrer Beständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurde, erhielt ich eine gelbe, harzige Masse, in der ich nur Phtalsäure und Oxalsäure nachweisen konnte.

Eine isomere Tetrahydrosäure konnte nicht aufgefunden werden.

In der nebenstehenden Tabelle sind die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der α- und β-Naphtoesäure und ihrer Reduktionsprodukte übersichtlich zusammengestellt.

---

203. Über die Beziehungen des Succinylobernsteinsäureäthers zu dem Phloroglucin.

(München; Ber. 24, 2687 [1891].)

Nachdem ich gefunden hatte[1]), daß das Phloroglucin sich unter Einwirkung von Hydroxylamin in ein Derivat des Triketohexamethylens

[1]) Ber. 18, 3454.

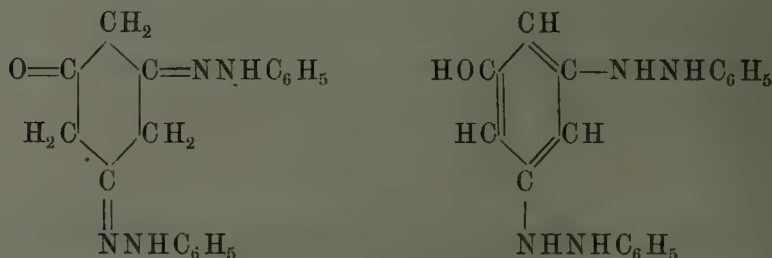
verwandelt, versuchte ich, diese Umlagerung auch bei dem Paradioxyterephtalsäureäther zu bewerkstelligen. Als dies nicht gelang, führte ich diesen Äther durch Wasserstoffaddition in Succinylobernsteinsäureäther über [1]), von dem durch Knorr und Bülows Untersuchungen [2]) bekannt war, daß er dem Phenylhydrazin gegenüber eine ähnliche tautomere Umlagerung erleidet.

Eine weitere Bestätigung für die Annahme, daß der Succinylobernsteinsäureäther sich wie ein Paradiketoderivat verhält, wurde nach Knorrs Vorgang [3]) durch Darstellung einer Ammoniakverbindung des Äthers beigebracht, welche ich als Diimid des Succinylobernsteinsäureäthers beschrieb [4]).

Nachdem ich dann durch das Studium der Hydroterephtalsäuren zu der Ansicht gelangt war, daß der Succinylobernsteinsäureäther im freien Zustande nicht ein Ketoderivat, sondern ein Dioxydihydroterephtalsäureäther [5]) und demnach ebenso wie das freie Phloroglucin ein phenolartiger Körper ist, begann ich eine Reihe von Untersuchungen, welche den Zweck hatten, zu ermitteln, wie weit die Analogie zwischen dem Phloroglucin und dem Succinylobernsteinsäureäther geht.

Als geeignetster Weg zur Beantwortung dieser Frage erschien das Studium der Phenylhydrazinverbindungen beider Substanzen, da bei diesen die Möglichkeit einer tautomeren Umlagerung aus den ursprünglich entstehenden Hydrazonen in Hydrazinverbindungen zu erwarten und auch leicht experimentell nachzuweisen war.

So wurde dann zunächst die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phloroglucin in Gemeinschaft mit Kochendoerfer [6]) in Angriff genommen und gezeigt, daß dieser Körper zwei Moleküle Hydrazin aufnimmt, damit aber nicht ein Hydrazon, sondern eine Hydrazinverbindung bildet, indem das hypothetisch als primäres Produkt auftretende Hydrazon des Triketohexamethylens durch tautomere Umlagerung in die Hydrazinverbindung des Benzols übergeht:

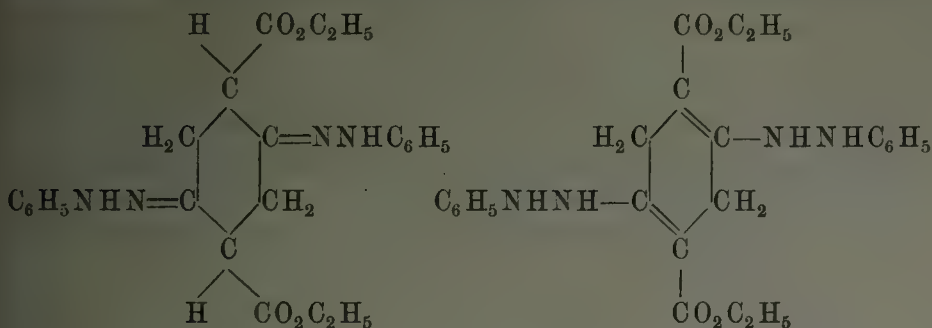


Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch die Überführung des Kondensationsproduktes in die entsprechende Azoverbindung mittelst Eisenchlorid geführt.

---

[1]) Ber. 19, 428. — [2]) Ber. 17, 2053. — [3]) Ber. 19, 46. — [4]) Ber. 19, 429. — [5]) Lieb. Ann. 245, 190; Ber. 22, 2169. — [6]) Ber. 22, 2189.

Wenn nun der Succinylobernsteinsäureäther sich analog verhält, so muß die Phenylhydrazinverbindung desselben ebenfalls nicht ein Hydrazon, sondern eine Hydrazinverbindung des Dihydroterephtalsäureäthers sein:



Der Beweis hierfür ist in den beiden folgenden, in Gemeinschaft mit R. Jay, L. Jackson und G. v. Brüning ausgeführten Untersuchungen erbracht.

Da nun das der Succinylobernsteinsäure zugrunde liegende Diketohexamethylen nach den Untersuchungen von mir und Noyes[1]) sich ganz wie ein Diketon verhält, so ist die Umwandlung des letzteren in ein dem Phloroglucin ähnliches Phenol der Gegenwart der Carbäthoxylgruppe zuzuschreiben.

Die Tatsache, daß man durch einfache Substitution im Ring ein Hydroxylderivat des Dihydrobenzols erhalten kann, welches alle Eigenschaften eines vom Benzol abgeleiteten Phenols — des Phloroglucins — zeigt, ist von fundamentaler Bedeutung für die Benzoltheorie. Denn wenn der doppelten Bindung im Dihydrobenzol, welche sich nach der Erlenmeyerschen Regel durch Hydroxylierung in eine Ketogruppe umlagert, durch die Gegenwart einer Carbäthoxylgruppe der Charakter der doppelten Bindung im Phloroglucin verliehen werden kann, so steht dem nichts entgegen, anzunehmen, daß durch anderweitige Substitution oder sonstige Veränderung im Molekül die Befestigung der doppelten Bindung den Grad von Stabilität zu erreichen vermag, welchen wir bei den gewöhnlichen Benzolverbindungen beobachten. Der Einwand, daß die Parastellungen im Succinylobernsteinsäureäther Veranlassung zur Befestigung der doppelten Bindung geben, ist durch die Beobachtung von mir und Tutein[2]) zu beseitigen, daß die Monooxytetrahydroterephtalsäure sich ganz ähnlich wie die Succinylobernsteinsäure verhält.

---

[1]) Ber. 22, 2178. — [2]) Ber. 22, 2178.

204. Mit R. Jay und L. Jackson: Die Phenylhydrazinverbindungen des Succinylobernsteinsäureäthers.

(München; Ber. 24, 2690 [1891].)

Knorr und Bülow[1]) haben durch Kochen von Succinylobernsteinsäureäther mit Phenylhydrazin, Toluol und etwas Essigsäure verschiedene nicht näher untersuchte Substanzen erhalten, von denen die eine — Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureäther genannte — die Zusammensetzung eines doppelten Phenylhydrazons des Succinylobernsteinsäureäthers besitzt.

Die Reaktion verläuft viel einfacher, wenn man das Phenylhydrazin ohne Zusatz von Essigsäure in alkoholischer Lösung einwirken läßt, indem dabei nur der eben genannte Körper von gelber Farbe neben einem isomeren von weißer Farbe entsteht.

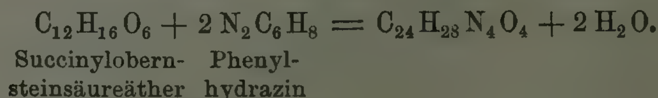
Zur Darstellung dieser beiden Substanzen verfährt man nach einer von uns aufgefundenen und später von G. v. Brüning verbesserten Methode folgendermaßen:

In einem Gemisch von 5 g fein zerriebenem Succinylobernsteinsäureäther und 15 ccm absolutem Alkohol werden 4,2 g Phenylhydrazin zugesetzt — es können übrigens auch größere Mengen genommen werden. Nachdem auf dem Wasserbade erwärmt worden ist, bis vollständige Lösung eingetreten, überläßt man die Flüssigkeit drei bis vier Tage sich selbst, filtriert das alsdann abgeschiedene Gemenge des weißen und gelben Körpers ab und kocht dasselbe mit Alkohol aus. Beim Abkühlen des Filtrats scheidet sich der weiße Körper ab, der durch mehrmaliges Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel rein erhalten wird. Der gelbe Körper, welcher in Alkohol so gut wie unlöslich ist, wird durch wiederholtes Auskochen damit gereinigt. Die ursprüngliche Mutterlauge liefert bei längerem Stehen und allmählichem Versetzen mit Wasser noch weitere Mengen beider Substanzen. Aus 80 g wurden auf diesem Wege in einer Operation 40 g des weißen Körpers erhalten.

Weißer Körper.

p-Benzoldishydrazo-$\Delta^{2,5}$-dihydroterephtalsäureäther der folgenden Abhandlung.

Die Substanz hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{28}N_4O_4$ und entsteht nach folgender Gleichung:



$$C_{12}H_{16}O_6 + 2\,N_2C_6H_8 = C_{24}H_{28}N_4O_4 + 2\,H_2O.$$

Succinylobernsteinsäureäther — Phenylhydrazin

[1]) Ber. 17, 2053.

	Berechnet	Gefunden			
		Jay	Jackson	v. Brüning	
C	66,05	—	66,01	66,00	Proz.
H	6,42	—	6,73	6,56	„
N	12,84	12,94	12,93	—	„

Diese weiße Hydrazoverbindung ist in 15 Tln. siedendem, viel mehr kaltem Alkohol löslich und kristallisiert daraus in weißen Nadeln, die ziemlich beständig sind und erst nach Wochen gelblich werden. Wärme verträgt der Körper nicht, indem er sich sowohl beim Trocknen auf dem Wasserbade als beim Erhitzen in alkoholischer Lösung unter Bildung des isomeren Körpers gelb färbt. Infolge dieser Veränderlichkeit besitzt er auch keinen bestimmten Schmelzpunkt. Bei 135 bis 140° färbt er sich gelb, sintert bei 145° zusammen und schmilzt bei 165° unter Gasentwickelung. Gegen Säuren und Alkalien ist er unbeständig. Konzentrierte Mineralsäuren lösen ihn in der Kälte mit roter Farbe. Ameisensäure und Essigsäure wirken ähnlich, Propionsäure löst ihn mit schwach roter Farbe, Valeriansäure farblos. Beim Erhitzen färbt sich letztere Lösung plötzlich gelb und scheidet dann Kristalle der isomeren gelben Verbindung ab. Alkoholisches Kali löst ihn unter Verseifung mit roter Farbe, Säuren scheiden Flocken ab.

Gelber Körper.

Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureester von Knorr u. Bülow.
p-Benzoldishydrazo-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäureäther der folgenden Abhandlung.

Diese Substanz ist in allen Lösungsmitteln so schwer löslich, daß sie nur durch Auskochen mit Alkohol gereinigt werden konnte. Sie bildet dann ein gelbes, mikrokristallinisches Pulver, welches bei 208° schmilzt und ohne Zweifel mit dem bei 205 bis 206° schmelzenden Produkt von Knorr und Bülow identisch ist. Das Verhalten des gelben Körpers gegen Säuren und Alkalien ist genau so wie das des weißen. Ebenso ist die Zusammensetzung $C_{24}H_{28}N_4O_4$ dieselbe.

	Berechnet	Gefunden		
		Jackson	Knorr und Bülow	
C	66,05	65,43	65,65	Proz.
H	6,42	6,31	6,63	„
N	12,84	12,92	—	„

Versetzt man eine alkoholische Lösung des weißen Körpers mit Eisenchlorid, so erhält man einen in roten Nadeln kristallisierenden Körper, der mit dem in der folgenden Abhandlung beschriebenen Benzoldisazoterephtalsäureäther identisch zu sein scheint. Eine wässerige Kupferacetatlösung gibt mit der Lösung des weißen Körpers in Alkohol die ebenfalls in der folgenden Abhandlung beschriebene bei 180° schmelzende Verbindung. Äußere Verhältnisse nötigten uns, die Arbeit an diesem Punkte abzubrechen.

---

205. Mit G. v. Brüning: Über die Konstitution der Phenylhydrazinverbindungen des Succinylobernsteinsäureäthers.

(München; Ber. 24, 2692 [1891].)

Bei der Wiederaufnahme der am Schlusse obiger Mitteilung beschriebenen Oxydationsversuche des weißen Körpers mit essigsaurem Kupfer begegneten wir zunächst der Schwierigkeit, daß die Produkte der Reaktion sich zwar im Äußeren vollständig glichen, dabei aber bei den einzelnen Versuchen verschiedenen Schmelzpunkt und verschiedenes Verhalten gegen Brom zeigten. Nach dem in der obigen Abhandlung beschriebenen Verfahren erhielten wir in der Regel den Körper vom Schmelzpunkt 180°, sowie die Verhältnisse aber etwas anders gewählt wurden, bildeten sich ganz ähnliche Substanzen, deren Schmelzpunkte zwischen 155 und 180° lagen.

Schließlich fanden wir nach zahlreichen Versuchen, daß hier eine ähnliche Umlagerung stattfindet, wie bei dem Übergang der weißen Hydrazoverbindung in die gelbe, und daß der Körper vom Schmelzpunkt 155° der weißen, der vom Schmelzpunkt 180° der gelben Hydrazoverbindung entspricht.

Das Oxydationsprodukt der weißen Hydrazoverbindung. Benzoldisazo-$\Delta^{2,5}$-dihydroterephtalsäureäther.

Um die eben besprochene Umlagerung aus der Reihe der weißen in die der gelben Hydrazoverbindung zu verhindern, muß man das Wasser ausschließen.

1 g der weißen Hydrazoverbindung wird in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der siedenden Flüssigkeit eine heiße gesättigte und mit etwas Eisessig versetzte Lösung von 0,7 g neutralem Kupferacetat hinzugefügt. Filtriert man nun die durch Ausscheidung von Kupferoxydul rot gewordene Flüssigkeit auf fein zerstoßenes Eis, so scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Nadeln ab. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol werden aus letzterem bräunliche Nadeln vom Schmelzpunkt 155° erhalten. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers zeigt, daß der ursprüngliche von der Zusammensetzung $C_{24}H_{28}N_4O_4$ vier Atome Wasserstoff verloren hat, da die Zahlen auf die Formel $C_{24}H_{24}N_4O_4$ stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	66,67	66,60 Proz.
H	5,56	5,81 „

Der Körper ist in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, in konzentrierter Salzsäure mit rosa Farbe schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn ohne Veränderung mit roter Farbe auf.

Was die Konstitution des ursprünglichen weißen Körpers betrifft, so steht derselbe zu dem Oxydationsprodukt unzweifelhaft in der Beziehung wie Hydrazobenzol zu Azobenzol. Dafür spricht ferner der Umstand, daß dies Oxydationsprodukt viel beständiger ist als die ursprüngliche Substanz, und ferner, daß es durch Reduktionsmittel in die ursprüngliche Substanz zurückgeführt wird, worüber weiter unten nachzulesen ist. Bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Succinylobernsteinsäureäther entsteht also nicht ein Hydrazon, sondern ein Hydrazin, und es muß sich das nach der heutigen Theorie als primäres Produkt gebildete Hydrazon umgelagert haben. Diese Umlagerung kann aber nur unter gleichzeitiger Bildung eines Derivates einer Dihydroterephtalsäure vor sich gehen, und es bleibt daher noch der Beweis zu führen, daß die durch Kupferacetat erhaltene Substanz noch zwei Wasserstoffatome verlieren und in ein Derivat der nicht hydrierten Terephtalsäure übergehen kann. Als geeignetes Mittel erschien hierzu die Einwirkung von Brom, durch welches Herrmann den Succinylobernsteinsäureäther in Dioxyterephtalsäureäther, und Baeyer die Ammoniakverbindung des ersteren in den Diamidodihydroterephtalsäureäther übergeführt hat.

Benzoldisazoterephtalsäureäther.

Fügt man Brom zu der alkoholischen Lösung des bei 155° schmelzenden Benzoldishydrazodihydroterephtalsäureäthers, so bildet sich unter Bromwasserstoffabspaltung ein bromfreies, in schönen Nadeln kristallisierendes Produkt, welches durch Umkristallisieren aus Alkohol lange, seidenglänzende, orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 126° liefert.

Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{24}H_{22}N_4O_4$, die bei 155° schmelzende Azoverbindung hat daher noch zwei Wasserstoffatome verloren.

	Berechnet	Gefunden		
C	66,98	66,6	66,82	Proz.
H	5,11	5,2	5,2	„

Der Körper löst sich in Alkohol etwas leichter, ist aber sonst äußerlich dem vorigen sehr ähnlich. Seine große Beständigkeit, sowie seine Zusammensetzung beweisen unzweifelhaft, daß hier eine doppelte Benzolazoverbindung des Terephtalsäureäthers vorliegt.

Benzoldisazoterephtalsäure.

Eine Substanz von der Zusammensetzung des eben beschriebenen Äthers muß gegen Alkalien sehr beständig und ohne weitere Veränderung verseifbar sein. Dies ist nun auch der Fall.

Versetzt man die alkoholische Lösung bis zur stark alkalischen Reaktion mit alkoholischem Natron und kocht kurze Zeit, so hat vollständige Verseifung stattgefunden. Auf Zusatz einer Säure scheiden

sich orangerote Flocken aus, die, aus einem Gemisch von gleichen Teilen Eisessig, Wasser und Alkohol umkristallisiert, ebenso gefärbte Nadeln von einem sehr hohen Schmelzpunkt — über 250° — liefern. Die Säure löst sich in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht, aber nicht in Wasser. Ihre Zusammensetzung ist $C_{20}H_{14}N_4O_4$.

	Berechnet	Gefunden	
C	64,16	64,28	64,14 Proz.
H	3,74	5,05	4,09 „

Das Silbersalz ist ein fein kristallinisches, dunkelrotes Pulver von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}Ag_2N_4O_4$; berechnet Ag 36,76 Proz.; gefunden Ag I. 34,38 Proz., II. 36,67 Proz.

Zum Schlusse dieses Abschnittes diene als Übersicht folgende Zusammenstellung der abgekürzten Formeln, welche erst später ausführlich entwickelt werden können. Zum Vergleich mit den Phenylhydrazinverbindungen befindet sich in erster Linie die Formel des Succinylobernsteinsäureäthers:

	Derivat	Stammsubstanz
$C_6H_4<^{(CO_2C_2H_5)_2}_{(OH)_2}$	Dioxy	Dihydroterephtaläther
$C_6H_4<^{(CO_2C_2H_5)_2}_{(NHNHC_6H_5)_2}$	Benzoldishydrazo	desgl.
$C_6H_4<^{(CO_2C_2H_5)_2}_{(N=NC_6H_5)_2}$	Benzoldisazo	desgl.
$C_6H_2<^{(CO_2C_2H_5)_2}_{(N=NC_6H_5)_2}$	Benzoldisazo	Terephtaläther

Oxydationsprodukte des gelben Körpers von Knorr und Bülow.

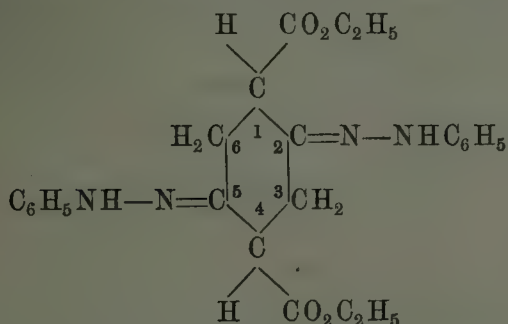
Anfangs glaubten wir, der gelbe Körper von Knorr und Bülow sei wegen seiner Schwerlöslichkeit irgend ein kompliziertes Kondensationsprodukt des weißen, und zogen ihn deshalb nicht in den Kreis unserer Untersuchung. Als es nun aber durchaus nicht gelang, Klarheit über den Verlauf der Oxydation des weißen Körpers zu erhalten, setzten wir den gelben ebenfalls der Einwirkung des Kupferacetats aus und fanden zu unserem Erstaunen, daß der äußerlich so gänzlich verschiedene, in allen Lösungsmitteln unlösliche Körper von Kupferacetat in derselben Weise oxydiert wird, dabei aber nicht die bei 155°, sondern die bei 180° schmelzende Modifikation liefert. Und da es ferner durch eine kleine Veränderung der Bedingungen gelang, diese letztere Modifikation durch Brom in dasselbe Azoderivat der Terephtalsäure zu verwandeln, welches aus der bei 155° schmelzenden entsteht, so war plötzlich alles klar.

In den beiden isomeren Produkten der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Succinylobernsteinsäureäther ist dieselbe Stickstoffgruppe

— die Hydrazogruppe — enthalten, die Isomerie ist durch die Verschiedenheit der zugrunde liegenden Dihydroterephtalsäuren bedingt.

Gerade wie bei der vorsichtigen Reduktion der Terephtalsäure zuerst die leicht lösliche labile $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure entsteht, so bildet sich auch bei vorsichtiger Behandlung des Succinylobernsteinsäureäthers mit Phenylhydrazin zuerst das weiße, leicht lösliche, labile Hydrazoprodukt. Und wie die labile $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure beim Kochen mit Natronlauge in die fast unlösliche, stabile $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure übergeht, so verwandelt sich auch die weiße, labile Phenylhydrazinverbindung mit der größten Leichtigkeit in die gelbe, stabile, unlösliche Hydrazoverbindung von Knorr und Bülow.

Um diese Umlagerungen zu verstehen, ist es notwendig, die vollständig ausgeschriebenen Formeln zu betrachten und zunächst das hypothetische, als primäres Produkt der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Succinylobernsteinsäureäther zu betrachtende Phenylhydrazon ins Auge zu fassen:



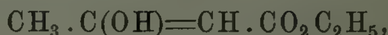
Wenn die Hydrazongruppe in die Hydrazogruppe übergeht, muß 1 At. Wasserstoff von einem benachbarten Kohlenstoff zum Stickstoff wandern, wodurch zu gleicher Zeit eine doppelte Bindung zwischen diesem Kohlenstoffatom und dem, an welchem der Stickstoff befindlich ist, zustande kommt. Wenn nun alle am Hexamethylenring befindlichen Wasserstoffatome eine gleiche Beweglichkeit besitzen, so wird diese Wasserstoffwanderung in drei verschiedenen Weisen möglich sein, die ebenso zur Bildung dreier in verschiedener Stellung befindlichen Paare doppelter Bindungen führen, nämlich [1]: $\Delta^{2,5}$, $\Delta^{1,5}$ und $\Delta^{1,4}$.

Hiernach ist die Existenz von drei verschiedenen stellungsisomeren Benzoldishydrazodihydroterephtalsäuren zu erwarten, und außerdem von einer vierten, durch maleïnoide oder fumaroide Isomerie bedingten, abgeleitet von der $\Delta^{2,5}$-Form. Nun sind bisher aber nur zwei Isomere aufgefunden worden, die ein Verhältnis zueinander zeigen, wie die fumaroide $\Delta^{2,5}$- und die $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure. Es mag daher gestattet sein, dem weißen und dem gelben Körper diese Formeln zu-

[1]) Wegen der Bezeichnung vgl. Lieb. Ann. **245**, 112.

zuschreiben und es der Zukunft zu überlassen, ob einmal die der $\Delta^{1,5}$-Stellung oder der geometrisch isomeren $\Delta^{2,5}$ entsprechende Substanz aufgefunden wird, da vorläufig wenigstens diese Frage kein erhebliches Interesse in Anspruch nimmt.

Wenn man die Entstehung der beiden isomeren Hydrazoverbindungen aus dem Hydrazon betrachtet, so wird man zu der weiteren Frage geführt, ob nicht auch mindestens zwei stellungsisomere Succinylobernsteinsäureäther existieren, die auf dieselbe Weise von dem Diketohexamethylendicarbonsäureäther abgeleitet werden können. Diese Art der Isomerie wäre eine durchaus andere wie die, welche Hantzsch und Herrmann[1]) angenommen haben. Wir sind aber nicht geneigt, die Verschiedenheiten, welche man beim Succinylobernsteinsäureäther beobachtet hat, anderen als physikalischen Ursachen zuzuschreiben, und zwar aus folgenden Gründen. Der β-Ketosauerstoff wirkt bekanntlich in hohem Grade beweglich machend auf den Wasserstoff der mit Carbäthoxyl verbundenen Methylengruppe. Wenn man daher annähme, daß bei der Umlagerung des Succinylobernsteinsäureäthers aus der Ketonform in die Hydroxylform der zur Bildung des Hydroxyls nötige Wasserstoff nicht von dem α-, sondern von dem γ-Kohlenstoff genommen würde, so hieße das ebensoviel, als wenn der Acetessigäther nicht folgende Umlagerung:



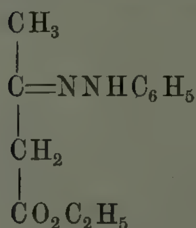
$$CH_3 . C(OH){=}CH . CO_2C_2H_5,$$

sondern diese:

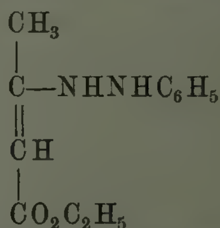


$$CH_2{=}C(OH) . CH_2 . CO_2C_2H_5$$

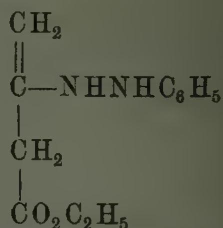
erlitte, was bei dem Stande unserer Kenntnisse ziemlich unwahrscheinlich ist. Bei der Hydrazonverbindung sind die Verhältnisse vermutlich deshalb anders, weil der Stickstoff die Wasserstoffatome des α-Kohlenstoffs nicht in demselben Grade beweglich macht, so daß die Wanderung des Wasserstoffs von beiden Seiten her möglich wird. Die am Succinylobernsteinsäureäther beobachteten Erscheinungen würden, übertragen auf den Acetessigäther, zu folgenden Umlagerungen führen:



Hydrazon



Stabile Hydrazoverbindung

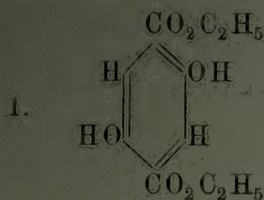


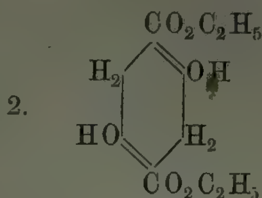
Labile Hydrazoverbindung

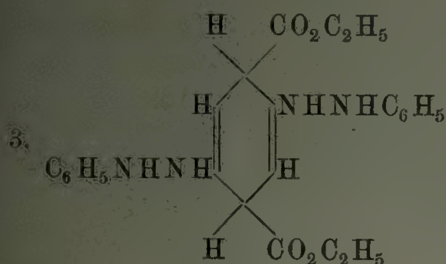
Nach diesen Betrachtungen gelangen wir daher zu folgenden Formeln des Succinylobernsteinsäureäthers und seiner Phenylhydrazinderivate:

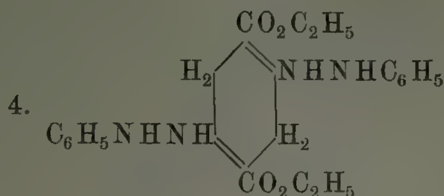
---

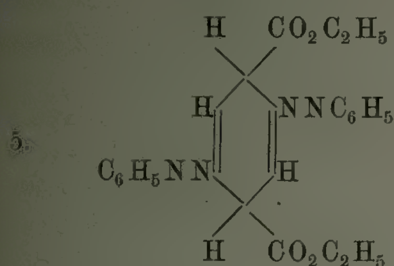
[1]) Ber. 20, 2801.

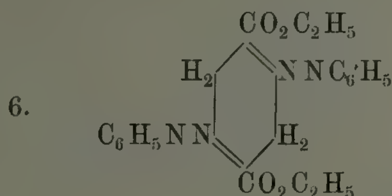
1. 

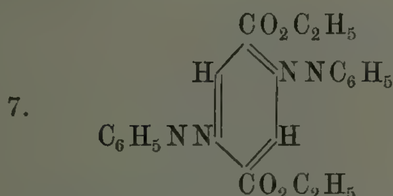
2. 

3. 

4. 

5. 

6. 

7. 

1. p-Dioxyterephtalsäureäther.
2. Succinylobernsteinsäureäther.
3. Labiler Benzoldishydrazo-$\Delta^{2,5}$-dihydroterephtalsäureäther.
4. Stabiler Benzoldishydrazo-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäureäther.
5. Benzoldisazo-$\Delta^{2,5}$-dihydroterephtalsäureäther.
6. Benzoldisazo-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäureäther.
7. Benzoldisazoterephtalsäureäther.

Benzoldisazo-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäureäther.

Wegen der außerordentlichen Schwerlöslichkeit des Körpers von Knorr und Bülow muß bei der Oxydation mit Kupferacetat sehr viel länger gekocht werden, wie bei Anwendung des weißen Isomeren, im übrigen können dieselben Mengenverhältnisse eingehalten werden. Nach $^3/_4$stündigem Kochen wurde die Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ Tl. Wasser versetzt, worauf sich kleine, feine Nadeln abschieden, die beim Umkristallieren aus Alkohol feine, hellgelbe Nadeln lieferten. Dieser Körper unterscheidet sich nicht nur durch seine hellere Farbe und den höheren

Schmelzpunkt, 180° gegenüber 155°, sondern auch durch seine geringere Löslichkeit von dem $\Delta^{2,5}$-Isomeren. Er ist identisch mit dem in der vorigen Abhandlung erwähnten Oxydationsprodukt, welches erhalten wird, wenn man die alkoholische Lösung des weißen Körpers mit einer wässerigen Lösung von Kupferacetat behandelt. Es findet dabei also neben der Oxydation eine Umlagerung statt.

So erklärt sich auch der Umstand, daß wir anfangs immer Oxydationsprodukte von Schmelzpunkten auffanden, die zwischen 155 und 180° lagen. Es hatte immer eine teilweise Umlagerung stattgefunden. Der reine Körper hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{24}N_4O_4$:

	Berechnet	Gefunden von Jackson			
C	66,67	66,25	66,51	—	Proz.
H	5,56	5,61	5,75	—	„
N	12,96	—	—	13,13	„

Von Salzsäure wird der Körper ebenso wie der isomere mit rosa Farbe aufgenommen.

Von besonderer Wichtigkeit war die Überführung dieses Körpers in ein Benzolderivat, weil dasselbe identisch mit dem aus dem Isomeren erhaltenen sein muß, wenn die Theorie richtig ist. Dies ist nun auch tatsächlich der Fall. Die Einwirkung des Broms verläuft indessen etwas anders. Bei dem Zusatz von Brom zur Chloroformlösung des Körpers schlägt die Farbe von Braun in Rot um und es scheiden sich bromhaltige Kristalle vom Schmelzpunkt 253 bis 254° und von ähnlichem Aussehen wie die ursprüngliche Substanz aus. Als jedoch der Kunstgriff angewendet wurde, der es Baeyer möglich gemacht hatte, das Ammoniakderivat des Succinylobernsteinsäureäthers in den Diamidoterephtalsäureäther zu verwandeln, als Brom zu einer Lösung der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure gegeben wurde, erhielten wir sofort die bekannten schönen, roten Nadeln des bei 126° schmelzenden Benzoldisazoterephtalsäureäthers.

Reduktion der isomeren Benzoldisazodihydroterephtalsäureäther.

Wenn das Oxydationsprodukt des weißen Körpers zu letzterem im Verhältnis von Azobenzol zu Hydrazobenzol steht, so muß umgekehrt die Azoverbindung durch Reduktion in die Hydrazoverbindung zurückverwandelt werden können. Nun wurde aber bei der Reduktion des Oxydationsproduktes des weißen Körpers niemals der letztere zurückerhalten, sondern immer nur der gelbe von Knorr und Bülow. Nach den obigen Auseinandersetzungen ist dies jetzt leicht verständlich, da bei der Reduktion zugleich auch immer eine Umlagerung in die stabile Form des Hydrazokörpers stattfindet. Das Oxydationsprodukt des gelben Körpers lieferte bei der Reduktion, wie zu erwarten war, den Körper von Knorr und Bülow zurück.

Die obigen Untersuchungen bieten einen interessanten Beitrag für die Lehre von dem Zusammenhange zwischen Farbe und Konstitution. Man ersieht daraus, daß so kleine Differenzen wie die Stellungsverschiedenheiten der doppelten Bindungen einen Körper bald weiß, bald gelb erscheinen lassen. Ferner wird dadurch die Konstitution der von Baeyer aus Ammoniak und Succinylobernsteinsäureäther erhaltenen Substanz bestimmt. Dieselbe kann nicht eine Imidoverbindung, sondern muß die Diamidoverbindung eines Dihydroterephtalsäureäthers sein und zwar des $\Delta^{1,4}$-, da der Körper intensiv gelb gefärbt ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach existiert davon noch eine weiße, labile Modifikation, die aber noch nicht dargestellt ist.

Schließlich bemerken wir, daß wir noch mit der Untersuchung der Phenylhydrazinverbindung des Diketohexamethylens aus Succinylobernsteinsäure von Baeyer und Noyes beschäftigt sind, welche sehr auffallende Eigenschaften besitzt.

---

206. Über die Konstitution des Benzols.

Siebente Abhandlung.

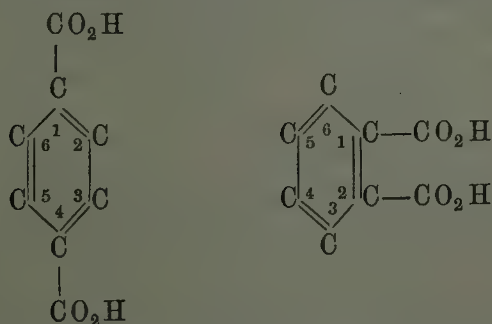
(München; Lieb. Ann. 269, 145 [1892].)

Über die Reduktionsprodukte der Phtalsäure.

Zweiter Teil[1]).

Vorbemerkung.

In dieser Abhandlung ist die früher angewendete Numerierung der Kohlenstoffatome im Benzolringe beibehalten worden, so daß die Formeln der Terephtalsäure und der Phtalsäure unter Zugrundelegung des Kekuléschen Symbols sich folgendermaßen gestalten:



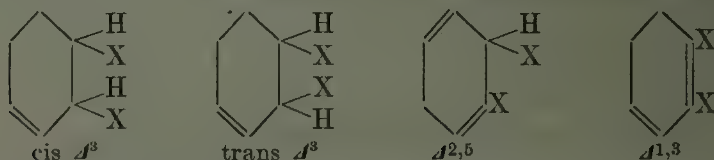
Das Zeichen Δ^1 bedeutet ebenfalls wieder eine doppelte Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und 2, $\Delta^{1,3}$ zwei doppelte Bindungen zwischen

[1]) Fortsetzung der fünften Abhandlung. Lieb. Ann. 258, 145.

1 und 2, sowie zwischen 3 und 4. Bei der Bezeichnung der geometrischen Isomerie habe ich das Γ weggelassen, so daß cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure die maleïnoide und trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure die fumaroide Form der $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure bedeuten.

In der ersten Abhandlung ist eine Δ^{3}-Tetrahydrophtalsäure beschrieben worden, die sich bei näherer Untersuchung als cis-Δ^{4}-Tetrahydrophtalsäure herausgestellt hat. Da keine neue Tetrahydrosäure aufgefunden worden ist, beläuft sich die Zahl derselben demnach auf vier. Von Dihydrosäuren war nur eine bekannt, hinzugekommen sind vier, so daß die Zahl der dargestellten sich auf fünf erhöht hat. Rechnet man noch die beiden Formen der Hexahydrosäure hinzu, so ergibt sich, daß von den 15 möglichen [1]) Hydrophtalsäuren 11 bekannt, und wie ich gleich anführen will, auch ihrer Konstitution nach genau bestimmt worden sind.

Die Formeln der unbekannten vier Säuren sind folgende:



Von diesen enthalten drei, nämlich cis und trans Δ^{3} sowie $\Delta^{2,5}$, eine doppelte Bindung isoliert, d. h. nicht benachbart an einer zweiten doppelten Bindung, in der $\beta.\gamma$-Stellung. Da nun die doppelte Bindung in dieser Stellung in allen Fällen sehr labil und bei der Crotonsäure sogar überhaupt nicht beobachtet ist, so wird es wahrscheinlich, daß diese drei Säuren entweder nur unter sehr günstigen Bedingungen entstehen können, oder daß sie überhaupt nicht existenzfähig sind. Sieht man daher von ihnen ab, so bleibt nur eine Hydrophtalsäure — die von der Stellung $\Delta^{1,3}$ — noch darzustellen. Obgleich diese Säure nach mehreren Richtungen hin ein theoretisches Interesse darbieten würde, habe ich doch geglaubt, meine Arbeit an diesem Punkte abschließen zu dürfen, da einige vorläufige Versuche zur Darstellung derselben nicht zum Ziele führten und mir das Opfer an Zeit nicht im Verhältnis zu dem zu erwartenden Resultat zu stehen schien.

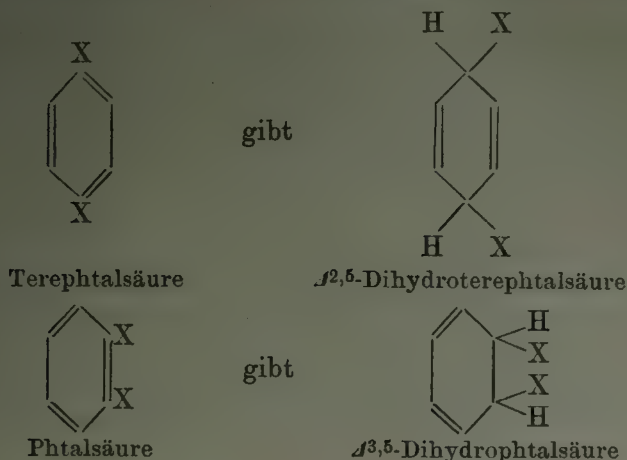
Theoretischer Teil.

cis- und trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure, das ursprüngliche Reduktionsprodukt der Phtalsäure.

Wenn man die Phtalsäure unter geeigneten Bedingungen mit Natriumamalgam behandelt, verläuft die Reduktion in demselben Sinne wie bei der Terephtalsäure, indem die hinzutretenden Wasserstoffatome sich mit den α-Kohlenstoffatomen verbinden.

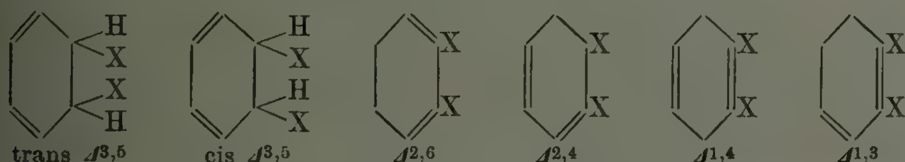
---

[1]) Lieb. Ann. **258**, 158.



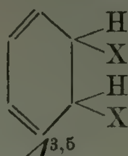
Die doppelten Bindungen nehmen in dem Reduktionsprodukt diejenigen Stellungen ein, welche disponibel bleiben.

Der Beweis für die Richtigkeit dieser letzteren Formel kann mit aller Strenge geführt werden. Betrachtet man die Formeln der sieben möglichen Dihydrophtalsäuren



so sieht man, daß nur zwei in der Beziehung einer fumaroiden zu einer maleïnoiden Säure stehen, nämlich die beiden $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäuren. Wenn daher das primäre Reduktionsprodukt die doppelten Bindungen in den Stellungen $\Delta^{3,5}$ enthält, so muß dasselbe entweder gleich in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten, oder es muß sich wenigstens in eine andere umwandeln lassen. Da das primäre Reduktionsprodukt in sehr schwer löslichen Blättchen kristallisiert und in dieser Beziehung also der fumaroiden Hexa- und Δ^{4}-Tetrahydrosäure gleicht, war anzunehmen, daß es der fumaroiden Reihe angehören und durch Erhitzen des Anhydrids in die maleïnoide Form übergeführt werden könne. Als nun die Säure mit Essigsäureanhydrid nur einige Minuten zum Kochen erhitzt wurde, lieferte sie ein Anhydrid, aus welchem beim Kochen mit Wasser eine neue Säure von ganz denselben chemischen Eigenschaften, aber anderer Kristallform und viel größerer Löslichkeit in Wasser hervorging. Da diese Säure ferner durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid mit Leichtigkeit und ohne Veränderung wieder in das Anhydrid derselben Säure übergeführt wird, was bei der ursprünglichen Säure nicht möglich ist, kann kein Zweifel obwalten, daß in ihr die maleïnoide Form des primären Reduktionsproduktes aufgefunden und damit die Konstitution des letzteren bestimmt war.

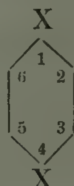
Charakteristisch für die beiden $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäuren ist die Umlagerung in die stabile $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure, und das Verhalten gegen Silber und namentlich gegen Kupfersalze. Kocht man dieselben neun Stunden mit Wasser oder ganz kurze Zeit mit Natronlauge, so werden sie glatt in die $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure verwandelt.



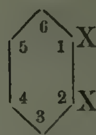
gibt



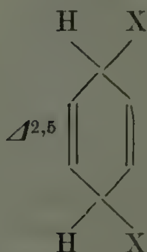
Diese Umlagerung entspricht durchaus den Wanderungen der doppelten Bindung bei dem primären Reduktionsprodukt der Terephtalsäure:

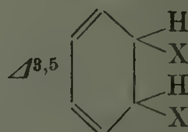


Terephtalsäure

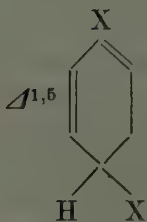


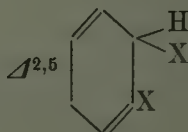
Phtalsäure



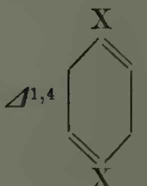


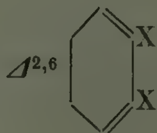
Primäres, labiles Reduktionsprodukt





Intermediäres, halb labiles Umlagerungsprodukt

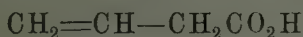




Stabiles Umlagerungsprodukt

In der Phtalsäurereihe konnte das Auftreten des intermediären Umlagerungsproduktes nicht beobachtet werden, da beim Kochen des primären Reduktionsproduktes mit Wasser sogleich das stabile Umlagerungsprodukt entstand. Man kann hieraus schließen, daß die inter-

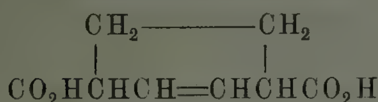
mediäre $\Delta^{2,5}$-Dihydrophtalsäure entweder nicht existiert oder doch sehr labil ist, was mit den bisher auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen vollständig übereinstimmt. Die Unbeständigkeit der doppelten Bindung in der β,γ-Stellung rührt von der Anziehung her, welche die Carboxylgruppe auf sie ausübt. Stehen zwei Carboxylgruppen symmetrisch zu derselben, so heben sich die Anziehungen bis zu einem gewissen Grade gegenseitig auf, wie daraus hervorgeht, daß die $\Delta^{\beta\gamma}$-Crotonsäure bisher nicht aufgefunden werden konnte, während die symmetrisch zur doppelten Bindung konstituierten Säuren, die labile Hydromuconsäure und die Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure eine ziemlich große Beständigkeit zeigen.



$\Delta^{\beta\gamma}$-Crotonsäure



$\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure



Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure

Diese Annahme, daß symmetrische Formen beständiger sind als unsymmetrische, erklärt auch die relative Beständigkeit des primären Reduktionsproduktes der Phtalsäure, welches in seiner Konstitution einer Korksäure mit zwei doppelten Bindungen in der $\beta\gamma$-Stellung entspricht:



Wahrscheinlich wird diese Beständigkeit übrigens noch durch eine gegenseitige Anziehung der doppelten Bindungen vergrößert.

Eine auffallende Ähnlichkeit mit den eben besprochenen Wanderungen der doppelten Bindung bei den ungesättigten Säuren zeigen die von Faworsky[1]) studierten Isomerisationserscheinungen bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Faworsky faßt das Resultat seiner Studien in dem Satze zusammen (S. 212):

„Beim Betrachten der angeführten Formeln, welche die beobachteten Umwandlungen ausdrücken, ist leicht zu sehen, daß sich in allen Fällen als Endresultat das Anreichern einiger Kohlenstoffatome mit Wasserstoff auf Kosten der anderen ergibt, was die Bildung einer Methylgruppe zur Folge hat, oder wenigstens, wo solches unmöglich ist, die einer Methylengruppe.“

Dies trifft bei der Umlagerung der Säuren in der Regel ebenfalls zu, da z. B. die labile $\Delta^{3,5}$ keine einzige, die stabile $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure dagegen zwei Methylengruppen enthält, indessen kommen bei den

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem., N. F. **44**, 208 und frühere Abhandlungen.

Säuren doch auch noch andere Umstände in Betracht, welche bisweilen zu dem umgekehrten Resultat führen. So liefert z. B. die zwei Methylengruppen enthaltende $\varDelta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure beim Behandeln mit alkoholischem Kali die $\varDelta^{2,4}$-Dihydrosäure mit nur einer Methylengruppe, und die $\varDelta^{1}$-Tetrahydrosäure mit vier Methylenen beim Kochen mit Alkalien die nur drei Methylene enthaltende $\varDelta^{2}$-Tetrahydrosäure.

Die zweite charakteristische Reaktion der beiden geometrisch isomeren $\varDelta^{3,5}$-Dihydrophtalsäuren ist das Verhalten gegen Silber- und Kupfersalze, welches ganz mit dem des primären Reduktionsproduktes der Terephtalsäure übereinstimmt.

Von letzterem habe ich angegeben [1]): „In der Wärme reduziert die Säure Silbernitratlösung schon ohne Zusatz von Ammoniak mit größter Leichtigkeit; sie unterscheidet sich dadurch von allen anderen Reduktionsprodukten der Terephtalsäure, welche Silbersalze nur langsam oder gar nicht reduzieren.“ In bezug auf das Verhalten gegen essigsaures Kupfer ist hinzuzufügen: Die $\varDelta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure gibt beim Erwärmen mit einer Lösung von Kupferacetat unter Kohlensäureentwickelung einen weißen, aus einem Kupferoxydulsalz bestehenden Niederschlag, der sich auf Zusatz von Essigsäure bei weiterem Erwärmen unter Abscheidung von Kupferoxydul löst. Die Flüssigkeit enthält Benzoesäure neben Spuren von Terephtalsäure. Die anderen Hydroterephtalsäuren werden von Kupferacetat nicht oxydiert. Die beiden isomeren $\varDelta^{3,5}$-Dihydrophtalsäuren verhalten sich nun genau ebenso. Sie reduzieren beim Erwärmen Silbernitratlösung schon ohne Zusatz von Ammoniak, und mit diesem Reagens so leicht, daß die Flüssigkeit sofort schwarz wird. Kocht man sie mit einer wässerigen Lösung von Kupferacetat, so entsteht unter starker Kohlensäureentwickelung ein weißer Niederschlag, der sich auf Zusatz von Essigsäure unter Abscheidung von Kupferoxydul zersetzt. Die Flüssigkeit enthält Benzoesäure. Auch das Verhalten der übrigen Hydrophtalsäuren stimmt durchaus mit dem der Hydroterephtalsäuren überein. Kupferacetat greift keine derselben an, Silbersalze werden von denselben schwächer oder gar nicht reduziert, wie folgende Zusammenstellung zeigt: Beim Aufkochen einer mit Silbernitrat und soviel Ammoniak, daß ein reichlicher weißer Niederschlag entsteht, versetzten Lösung von verschiedenen Dihydrosäuren, färben sich:

$\varDelta^{3,5}$ schwarz, $\varDelta^{2,6}$ und $\varDelta^{2,4}$ braun, $\varDelta^{1,4}$ bleibt weiß.

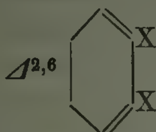
Der Grund dieser leichten Oxydierbarkeit ist übrigens unschwer zu finden. Die addierten Wasserstoffatome der Dihydrophtalsäuren sind überhaupt leicht durch Oxydation zu entfernen, befinden sich dieselben in der α-Stellung, so wird diese Beweglichkeit durch die Nachbarschaft der Carboxylgruppe noch weiter erhöht.

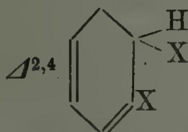
---

[1]) Lieb. Ann. 251, 294.

$\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure.

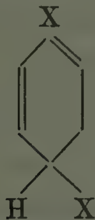
Diese von Astié entdeckte und schon in der ersten Abhandlung [1]) beschriebene Säure entsteht durch Reduktion der Phtalsäure in alkalischer Lösung und durch Kochen der $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäuren mit Wasser oder Natronlauge. Da sie sehr stabil ist und mit konzentrierter Natronlauge bis zur Ausscheidung des Natronsalzes ohne Veränderung eingekocht werden kann, darf man annehmen, daß sie weder die in der $\beta\gamma$-Stellung befindliche doppelte Bindung Δ^3 oder Δ^5, noch die Δ^1 enthält, welche, wie später gezeigt werden wird, in den Dihydrosäuren gegenüber Natronlauge auch sehr labil ist. Das gänzlich von den äußerst charakteristischen Eigenschaften derjenigen Säuren, welche die Δ^1-Bindung enthalten, abweichende Verhalten schließt ferner das Vorhandensein dieser doppelten Bindung aus. Es bleiben demnach für diese Säure nur die beiden Formeln





übrig. Da die zweite Formel, wie aus dem weiter unten beschriebenen Verhalten des Anhydrids der $\Delta^{2,4}$-Säure hervorgeht, einer anderen Säure zukommt, so besitzt die Säure von Astié die Konstitution einer $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure.

Eine solche Säure sollte nach den sonstigen Erfahrungen eigentlich sehr leicht von Natriumamalgam reduziert werden, da schon eine einzige Carboxylgruppe genügt, um ein damit verbundenes Paar benachbarter doppelter Bindungen in der Kälte reduktionsfähig zu machen. Vergleicht man z. B. die Formeln der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure und der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure:



$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure



$\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure

so würde man gewiß von vornherein zu der Annahme geneigt sein, daß die Dihydrophtalsäure leichter reduzierbar sein müsse als die Dihydroterephtalsäure. Es ist aber gerade das Umgekehrte der Fall; während letztere von Natriumamalgam in der Kälte in $1^1/_2$ Stunden reduziert wird, bleibt erstere auch nach tagelanger Behandlung so gut wie unangegriffen. Eine Erklärung dieses auffallenden Verhaltens wird weiter unten versucht werden.

---

[1]) Lieb. Ann. 258, 187.

Reduktion der Phtalsäure mittelst Natriumamalgam in der Kälte.

Die Terephtalsäure wird von Natriumamalgam im Kohlensäurestrom zu $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure reduziert; ohne Anwendung von Kohlensäure erhält man die stabile $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure, welche auch durch Kochen der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure mit Natronlauge bereitet werden kann. In letzterem Falle hat also offenbar das freie Ätznatron die Umlagerung der ursprünglich entstandenen $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure bewirkt.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Phtalsäure bei der Reduktion, wenn man einerseits die Flüssigkeit mit Essigsäure sauer erhält, und andererseits das neutrale phtalsaure Natron ohne Säurezusatz reduziert. Im ersteren Falle bildet sich die der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure vollständig entsprechende trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure, im letzteren die der stabilen $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure entsprechende stabile $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure. Da übrigens die cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure gegen Alkalien viel unbeständiger ist als die trans-Form, so ist es wahrscheinlich, daß bei Reduktion in alkalischer Lösung primär die erstere Säure gebildet wird, welche dann durch das entstandene Ätznatron eine Umlagerung erfährt.

Wendet man bei der Reduktion einen Kohlensäurestrom an, so erhält man auffallenderweise nur schmierige Säuren, deren Bildung wahrscheinlich einer gleichzeitigen Reduktion der Carboxylgruppen zuzuschreiben ist. Noch auffallender ist das Verhalten der freien Phtalsäure gegen das Reduktionsmittel. Schüttelt man fein zerteilte und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Phtalsäure mit Natriumamalgam, so zerfließt letzteres sehr schnell ohne Wasserstoffentwickelung und unter starker Erwärmung, die man durch Wasserkühlung mäßigt. Wird der Brei zu dick, setzt man ein wenig Wasser hinzu, und fährt mit Schütteln und Zusatz von Natriumamalgam fort, bis alles gelöst ist und sich keine Wärmeentwickelung mehr bemerkbar macht. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Kochen scheidet sich darauf ein weißer, kristallinischer Niederschlag ab, der in kohlensaurem Natron nicht löslich ist, wohl aber in Natronlauge beim Erwärmen. Beim Ansäuern der letzteren Lösung fallen Öltropfen nieder, die beim Erwärmen wieder zu den vorhin erwähnten Kristallkörnern erstarren. Es liegt hier also offenbar eine Lactonsäure und ein Lacton vor, wie sie Wislicenus bei der Behandlung des Phtalsäureanhydrids mit Eisessig und Zinkstaub erhalten und unter dem Namen „Hydrodiphtalyl" beschrieben hat [1]).

Wislicenus fand den Schmelzpunkt 228 bis 229°, das Präparat aus Phtalsäure schmolz bei 253 bis 255°, es wurde indessen nicht untersucht, worauf die Differenz beruht, da die Eigenschaften des Körpers es unzweifelhaft machten, daß er seine Entstehung der Reduktion der

---

[1]) Ber. 17, 2180.

Carboxylgruppen verdankt. Ferner wurde ein starker Geruch nach Phtalid bemerkt, und endlich konnte die Bildung einer beträchtlichen Menge von $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure mittelst der Kupferacetatprobe konstatiert werden. Die Reduktion der Phtalsäure verläuft also wie bei der Anwendung von Essigsäure und phtalsaurem Natron, jedoch wird gleichzeitig eine beträchtliche Menge in der Seitenkette reduziert. Der Umstand, daß die freie Phtalsäure sich in letzterer Beziehung ganz anders verhält wie das saure phtalsaure Natron, dessen Vorhandensein in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung des Natronsalzes angenommen werden kann, ist höchst bemerkenswert und läßt es als möglich erscheinen, daß die freie Phtalsäure, wie Anschütz annimmt, ein Anhydridhydrat ist, das aber schon durch Bildung des sauren Salzes in die Form mit zwei Carboxylen übergeht. Die Reduktion der freien Phtalsäure wäre demnach so zu erklären, daß die freie Säure zu der Hydrodiphtalylsäure, das aus derselben entstandene saure Natronsalz dagegen zu $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure reduziert wird.

Die eben besprochenen Erscheinungen liefern endlich auch eine Erklärung von dem in der ersten Abhandlung im Dunkeln gebliebenen Umstande, daß die Hydrophtalsäuren von Graebe und Born und die von Astié nicht identisch sind. Graebe und Born wendeten eine Lösung von Phtalsäure in Soda an, welche nur zur Hälfte gesättigt war, im Beginn des Prozesses mußte daher $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure entstehen. Derselbe Vorgang mußte sich wiederholen, wenn sie im Laufe der 8 bis 14 Tage dauernden Reduktion zur Beschleunigung derselben von Zeit zu Zeit eine Säure zusetzten. Ihr Produkt mußte daher ein Gemenge der trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure mit der Säure von Astié $\Delta^{2,6}$ sein, womit ihre Angaben auch hinlänglich übereinstimmen.

$\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure.

Die Dihydrophtalsäuren zerfallen in zwei natürliche Gruppen, die $\Delta^{3,5}$- und die $\Delta^{2,6}$- einerseits, und die $\Delta^{2,4}$- und $\Delta^{1,4}$-Säure andererseits.

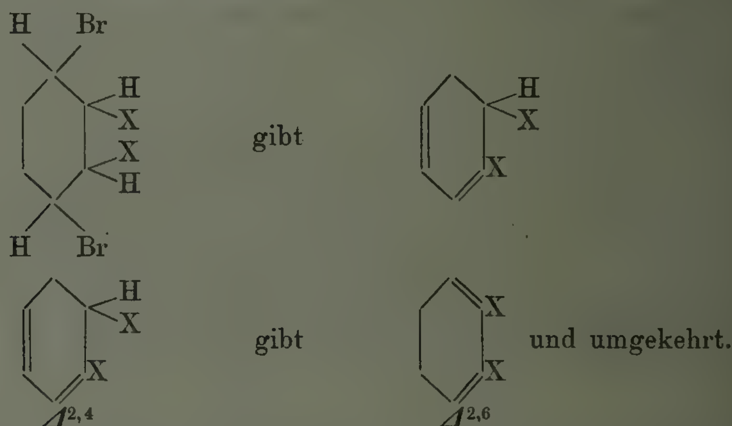
Den Ausgangspunkt für die Darstellung der $\Delta^{2,4}$-Säure bildet das Dihydrobromid der $\Delta^{2,6}$-Säure, dem die Konstitution einer 3,6-Dibrom-trans-hexahydrophtalsäure zukommt, da es bei der Reduktion trans-Hexahydrophtalsäure liefert, und das Bromatom, nach den zahlreichen bei dem Studium der Hydroterephtalsäuren gemachten Erfahrungen, bei der Addition des Bromwasserstoffs an eine $\alpha\beta$-Doppelbindung stets in die β-Stellung tritt.



gibt



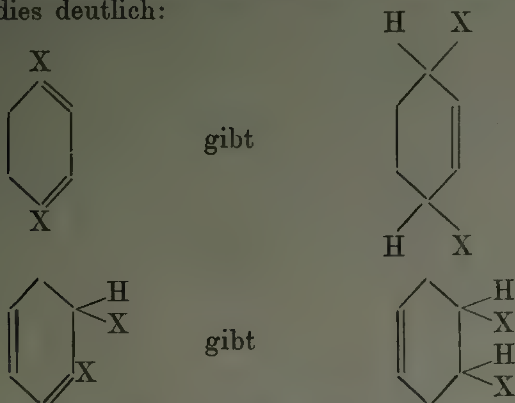
Die geometrische Stellung der Bromatome ist nicht bestimmt worden. Behandelt man dieses Dihydrobromid mit Silberoxyd, so wird die $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure regeneriert, bei Abspaltung des Bromwasserstoffs mittelst alkoholischem Kali entsteht dagegen die $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure. Diese an sich schwer verständliche Reaktion wird erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß die $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure durch sehr konzentriertes Alkali in die $\Delta^{2,4}$-Säure verwandelt wird, ein Vorgang, der allerdings den sonst beobachteten Gesetzen über die Wanderung der doppelten Bindung geradezu widerspricht, und der beweist, daß man bei der Feststellung der Konstitution ungesättigter Säuren sehr vorsichtig sein muß. Bemerkenswert ist dabei, daß die Umwandlung der $\Delta^{2,6}$- in die $\Delta^{2,4}$-Säure nie eine vollständige ist, und daß dementsprechend die $\Delta^{2,4}$-Säure durch Einkochen mit Natronlauge zum Teil wieder in die $\Delta^{2,6}$ zurückgeführt wird. In der folgenden Übersicht ist die Bildung der $\Delta^{2,4}$-Säure aus dem Hydrobromid, sowie der Übergang der ersteren in die $\Delta^{2,6}$-Säure veranschaulicht:



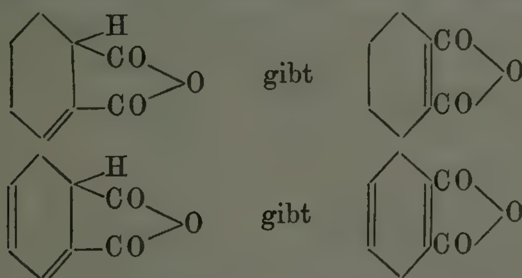
Ein Blick auf diese Formeln zeigt, daß diese Wanderungen offenbar auf einem Beweglichwerden der sonst stabilen doppelten Bindung Δ^{2} oder Δ^{4} beruht, welche dann zwischen diesen beiden stabilen Stellungen hin und her schwanken kann. Weshalb aber bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dihydrobromid mittelst der berechneten Menge alkoholischen Kalis nur die $\Delta^{2,4}$- und nicht auch die $\Delta^{2,6}$-Säure gebildet wird, bleibt unaufgeklärt.

Die $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure ist die einzige bekannte Dihydrosäure, welche von Natriumamalgam schon in der Kälte reduziert wird. Sie liefert dabei ausschließlich die cis-Δ^{4}-Tetrahydrosäure, welche auch durch Erhitzen des Anhydrids der trans-Δ^{4}-Tetrahydrosäure erhalten werden kann. Daß bei der Reduktion der $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure nicht die Δ^{3}-Dihydrosäure entsteht, wie die $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure die Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure liefert, erklärt sich durch das Vorkommen einer positiven Gruppe, des Methylens, am Ende der doppelten Bindung Δ^{4}, da die Reduktion eines Paares doppelter Bindungen α, β und γ, δ in

der α, δ-Stellung immer nur dann zu erfolgen scheint, wenn auf beiden Seiten negative Gruppen vorkommen, wie bei der Muconsäure, der Piperinsäure und der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure. Ein Vergleich zwischen den Formeln der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure und der $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure zeigt dies deutlich:



Ein zweiter Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß die doppelten Bindungen in dieser Säure die Stellung $\Delta^{2,4}$ einnehmen, beruht auf der Leichtigkeit, mit der das Anhydrid derselben beim Erwärmen in das Anhydrid der $\Delta^{1,4}$-Säure übergeht, deren Konstitution mit Sicherheit bestimmbar ist. Diese Wanderung einer doppelten Bindung entspricht genau der bei der Δ^{2}-Tetrahydrosäure beobachteten:



und beweist, daß in der Dihydrosäure $\Delta^{2,4}$ eine doppelte Bindung in derselben Situation enthalten ist, wie in der Δ^{2}-Tetrahydrosäure. Eine Säure von der Zusammensetzung der $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure kann eine solche Umlagerung nicht wohl erleiden, da, wie die Formel zeigt, eine doppelte Bindung verdrängt werden müßte, wenn die andere in die Δ^{1}-Stellung rücken soll. In der Tat liefert das Anhydrid der $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure beim Erwärmen nicht ein Anhydrid von den charakteristischen Eigenschaften, welche die doppelte Bindung in der Δ^{1}-Stellung bedingt, sondern unter den verschiedensten Bedingungen immer nur Phtalsäureanhydrid neben einer großen Menge Harz.

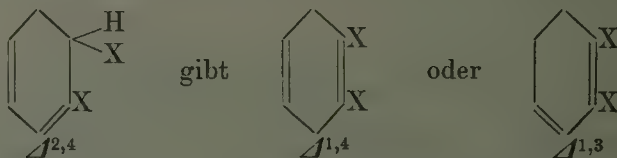
cis-Δ^{4}-Tetrahydrophtalsäure.

Die Annahme, daß die bei der Reduktion der $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure, sowie beim Erwärmen des Anhydrids des trans-Δ^{4}-Tetrahydrosäure

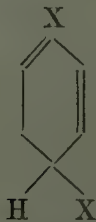
entstehende Säure die cis-Δ^4-Tetrahydrosäure und nicht die cis-Δ^3 ist, wie in der ersten Abhandlung vermutet worden, beruht auf der größeren Beständigkeit derselben beim Erwärmen mit Natronlauge gegenüber dem Verhalten der $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure, welche zwei doppelte Bindungen in der labilen Stellung enthält. Man könnte dagegen einwenden, daß die Dihydrosäuren überhaupt beweglicher sind als die Tetrahydrosäuren, indessen ist andererseits kein Grund vorhanden, welcher für eine Wanderung der doppelten Bindung aus der Δ^4- in die Δ^3-Stellung spräche, da dies nicht einmal bei dem Übergange der $\Delta^{2,4}$- in die $\Delta^{1,4}$-Säure stattfindet. Die Labilität dieser Säure, welche beim Kochen mit Alkali trans-Δ^4- und Δ^2-Tetrahydrosäure liefert, erklärt sich nach den neuerdings gemachten Erfahrungen hinlänglich durch die größere Beweglichkeit der cis-Form der $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure bei der Gegenwart von Alkalien.

$\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure.

Diese Säure, deren Anhydrid, wie oben angegeben, beim Erhitzen des Anhydrids der $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure entsteht, gleicht in allen Stücken, namentlich in bezug auf die Leichtigkeit, mit der sich das Anhydrid schon auf dem Wasserbade bildet, der Δ^1-Tetrahydrophtalsäure so vollständig, daß man über das Vorhandensein einer doppelten Bindung in der Δ^1-Stellung keinen Augenblick im Zweifel bleiben kann. Dagegen bleibt es von vornherein fraglich, ob die doppelte Bindung in der Stellung Δ^4 ihren Platz bewahrt oder in die Stellung Δ^3 rückt, welche infolge der Nachbarschaft der Δ^1-Bindung ebenfalls stabil sein müßte.



Eine Säure $\Delta^{1,3}$ müßte nach Analogie der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure

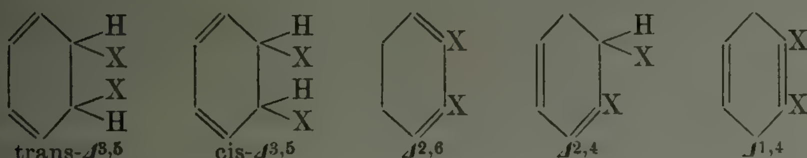


schon in der Kälte durch Natriumamalgam leicht reduzierbar sein. Da die in Rede stehende Substanz nun von diesem Reagens selbst bei gelinder Wärme nicht reduziert wird, kommt ihr die Formel $\Delta^{1,4}$ zu. Leider ist es bisher noch nicht möglich gewesen, diesen Beweis durch

die Darstellung der $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure zu einem absolut strengen zu machen.

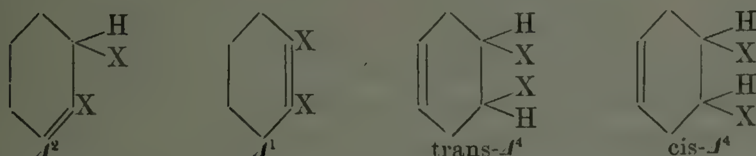
Zum Schlusse dieser Betrachtungen, welche den Zweck hatten, die Stellung der doppelten Bindungen in den neu aufgefundenen Hydrophtalsäuren festzustellen, sei noch eine Übersicht über den Zusammenhang der 11 bekannten Hydrophtalsäuren gegeben. Daran wird sich eine Besprechung der in geometrisch oder mechanisch chemischer Beziehung interessanten Beobachtungen, sowie ein neuer Beitrag zur Lehre von der Konstitution des Benzols knüpfen.

Dihydrophtalsäuren.



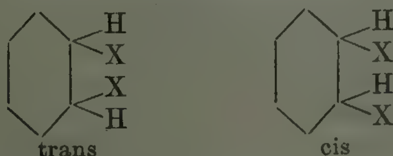
trans-$\Delta^{3,5}$ bildet sich bei der Reduktion der Phtalsäure bei Gegenwart von Essigsäure und wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in cis-$\Delta^{3,5}$ verwandelt. Beide liefern mit Alkalien erwärmt $\Delta^{2,6}$. $\Delta^{2,4}$ entsteht bei der Behandlung des Dihydrobromids von $\Delta^{2,6}$ mit alkoholischem Kali. Beim Erhitzen des Anhydrids von $\Delta^{2,4}$ resultiert das Anhydrid von $\Delta^{1,4}$.

Tetrahydrophtalsäuren.



Δ^{2} bildet sich bei Reduktion der Phtalsäure in der Wärme, ihr Anhydrid geht beim Erhitzen in das Anhydrid von Δ^{1} über. trans-Δ^{4} bildet sich neben Δ^{2} bei der Reduktion der $\Delta^{2,6}$-Säure in der Wärme; durch Erhitzen des Anhydrids der trans-Δ^{4}, sowie durch Reduktion der $\Delta^{2,4}$-Säure entsteht cis-Δ^{4}.

Hexahydrophtalsäuren.



Die Hydrobromide der Di- und Tetrahydrophtalsäuren werden durch Natriumamalgam in die trans-Hexahydrophtalsäure verwandelt, deren

Anhydrid beim Erhitzen das Anhydrid der cis-Hexahydrophtalsäure liefert. Bei der Reduktion der Δ^1-Tetrahydrosäure in der Wärme entsteht ein Gemisch beider geometrisch isomeren Säuren.

Die Anhydride der Hydrophtalsäuren.

Von den 11 Hydrophtalsäuren sind 10 in die Anhydride übergeführt worden. Bei der trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure wurde nur das Anhydrid der cis-Form erhalten, wobei dahingestellt bleiben muß, ob das trans-Anhydrid entweder gar nicht existiert oder sehr leicht in das cis-Anhydrid übergeht. Die Anhydride sind alle sehr schön kristallisierende Körper, welche beim Kochen mit Wasser mehr oder weniger leicht die betreffende Säure regenerieren. Die Darstellung derselben erfolgt entweder mit Chloracetyl oder mit Essigsäureanhydrid, wobei zu beachten ist, daß einige Säuren die Behandlung mit Chloracetyl nicht vertragen, z. B. die $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure. Es ist ferner zu bemerken, daß diejenigen Säuren, welche schwer ein Anhydrid liefern, z. B. $\Delta^{2,6}$, zuerst unverändert vom Chloracetyl gelöst und nur durch längeres Kochen vollständig in das Anhydrid verwandelt werden. Kochen mit Essigsäureanhydrid ist in vielen Fällen ein vortreffliches Mittel, um die trans- in die cis-Form überzuführen, bei der $\Delta^{2,4}$-Säure wird dadurch auch die Wanderung der doppelten Bindung aus der Δ^2- in die Δ^1-Stellung bewirkt.

In bezug auf Regelmäßigkeiten im Schmelzpunkt ist zu bemerken, daß die cis-Anhydride in allen Fällen niedriger schmelzen als die trans-:

	trans	cis
Hexahydrosäure	140°	32°
Δ^4-Tetrahydrosäure	140°	58°

Ferner, daß die cis-Anhydride von allen 10 Anhydriden den niedrigsten Schmelzpunkt besitzen. Im übrigen ist keine einfache Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Konstitution zu konstatieren, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Schmelzpunkt der Säure	Schmelzpunkt des Anhydrids
trans-hexahydro	221	140
trans-Δ^4-tetrahydro . . .	218	140
trans-$\Delta^{3,5}$-dihydro	210	—
$\Delta^{1,4}$-dihydro	153	134—135
$\Delta^{2,4}$-dihydro	179—180	103
cis-$\Delta^{3,5}$-dihydro	173—175	99—100
$\Delta^{2,6}$-dihydro	215	81—82
Δ^2-tetrahydro	215	78—79
Δ^1-tetrahydro	120	74
cis-Δ^4-tetrahydro	174	58—59
cis-hexahydro	192	32

Die Schmelzpunkte der Säuren können übrigens, wie schon früher angegeben, nicht mit Genauigkeit bestimmt werden.

Die elektrische Leitfähigkeit der Hydrophtalsäuren.

Die neueren Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit organischer Säuren haben gezeigt, daß die Bestimmung derselben vorläufig wenigstens nur in beschränktem Maße zur Feststellung der Konstitution einer Substanz benutzt werden kann, da bei den feineren Isomerien ein einfacher Zusammenhang in vielen Fällen nicht zu erkennen ist. So hat z. B. die Messung der Hydronaphtoesäuren [1]) ergeben, daß die Leitfähigkeit der labilen Säuren, bei welchen die doppelte Bindung weiter von dem Carboxyl entfernt ist als bei den stabilen, größer ist als bei letzteren, was mit den Beobachtungen Ostwalds über die Leitfähigkeit ungesättigter Säuren nicht im Einklang steht. Dasselbe hat sich nun auch bei den Hydrophtalsäuren gezeigt, mit Ausnahme der Δ^1-Tetrahydrophtalsäure, welche ein auffallend hohes K besitzt, wie man aus den Resultaten der Messungen von acht Hydrophtalsäuren ersieht, die ich der Güte des Herrn Professor Ostwald verdanke.

Hexahydrosäure	trans	K = 0,0062
	cis	0,0044
Tetrahydrosäure	Δ^2	0,0074
	trans-Δ^4	0,0118
	Δ^1	0,059
Dihydrosäure	$\Delta^{2,4}$	0,0155
	$\Delta^{2,6}$	0,0172
	trans-$\Delta^{3,5}$	0,0246

Die Konstante der Hexahydrosäuren ist ungefähr so groß wie die der Bernsteinsäure, und sehr viel schwächer als die der analog konstituierten ϛ-Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren. Bei den Hexahydrophtalsäuren ist die maleïnoide Säure schwächer als die fumaroide, wie bei der Dimethylbernsteinsäure, während bei der Diäthylbernsteinsäure das Umgekehrte der Fall ist [2]). Von den Tetrahydrosäuren ist die Δ^1-Säure sehr viel stärker als die beiden anderen, in Übereinstimmung damit, daß die Citraconsäure sehr viel stärker ist als die Itaconsäure. Die Δ^2-Säure ist aber schwächer als die trans-Δ^4-Säure.

Bei den Dihydrosäuren sollte $\Delta^{2,6}$ am stärksten sein, sie wird aber von $\Delta^{3,5}$ übertroffen. Im allgemeinen ist es auffallend, daß die Hydrophtalsäuren sehr viel schlechter leiten als die ähnlich zusammengesetzten Derivate der Bernsteinsäure mit offener Kette. Ferner ist bemerkenswert, daß, mit Ausnahme der Δ^1-Tetrahydrosäure, die leichter löslichen Säuren schlechter leiten als die schwer löslichen. Es wäre indessen verfrüht, aus diesen Resultaten irgend welche Schlüsse ziehen zu wollen, nachdem Walden l. c. gezeigt hat, daß bei den Derivaten der Bernsteinsäure und verwandter Säuren mit offener Kette keine einfache

---

[1]) Lieb. Ann. 266, 175. — [2]) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 467.

Beziehung zwischen der Größe der Leitfähigkeit und der chemischen Konstitution stattfindet, und daß auch der Schmelzpunkt und die Löslichkeit nicht in demselben Sinne wie die erstere variiert.

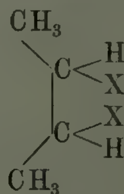
Die Beziehungen der Hydrophtalsäuren zu den Abkömmlingen der Bernsteinsäure mit offener Kette.

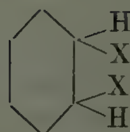
Die Eigenschaften der Hydrophtalsäuren werden in hervorragendem Grade durch die Bindungsverhältnisse der den Carboxylen zunächst stehenden Kohlenstoffatome bedingt. Sie gleichen daher auch in vielen Stücken den Abkömmlingen der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure, wie schon in der ersten Abhandlung [1]) gezeigt worden ist.

Von den Abkömmlingen der Dimethylbernsteinsäure sind nach den dort aufgestellten Prinzipien fünf mit den Hydrophtalsäuren vergleichbar, nämlich die fumaroide und die maleïnoide Dimethylbernsteinsäure, die Dimethylmaleïnsäure (Pyrocinchonsäure), die Methylmethylenbernsteinsäure und die Dimethylenbernsteinsäure. Die Methylmethylenbernsteinsäure ist noch nicht dargestellt worden, da die Methylitaconsäure von Fittig und Fränkel eine Acetylidenbernsteinsäure ist, indessen wird man wohl nicht fehl gehen, wenn man annimmt, daß ihr ähnliche Eigenschaften wie der Methylenbernsteinsäure — der Itaconsäure — zukommen. Ebenso ist es in hohem Grade wahrscheinlich, daß die ebenfalls noch nicht bekannte Dimethylenbernsteinsäure die Eigenschaft der Itaconsäure — spontane Verharzung des Äthers und leichte Löslichkeit des Anhydrids in Wasser — in verstärktem Maße besitzen wird, da sie die der Itaconsäure eigentümliche Gruppe zweimal enthält.

Die Hydrophtalsäuren ordnen sich nach diesem Gesichtspunkte in folgende fünf Klassen ein:

I. Klasse: Fumaroide Dimethylbernsteinsäure.

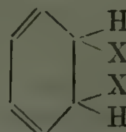




trans-hexahydro



trans-Δ^4-tetrahydro

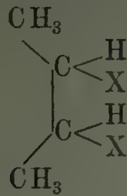


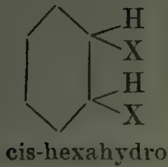
trans-$\Delta^{3,5}$-dihydro

---

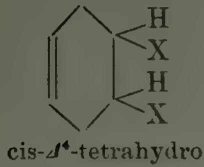
[1]) Lieb. Ann. 258, 162, 165, 180.

II. Klasse: Maleïnoide Dimethylbernsteinsäure.

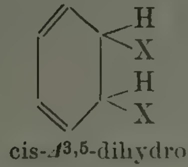




cis-hexahydro

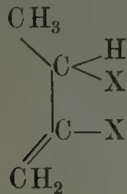


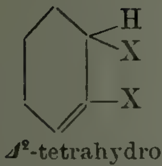
cis-Δ^4-tetrahydro



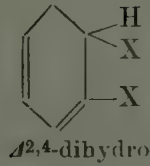
cis-$\Delta^{3,5}$-dihydro

III. Klasse: Methylmethylenbernsteinsäure.



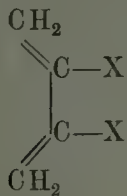


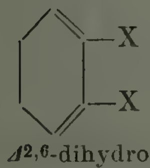
Δ^2-tetrahydro



$\Delta^{2,4}$-dihydro

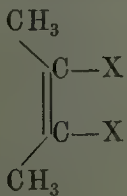
IV. Klasse: Dimethylenbernsteinsäure.

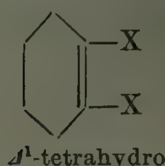




$\Delta^{2,6}$-dihydro

V. Klasse: Dimethylmaleïnsäure.





Δ^1-tetrahydro



$\Delta^{1,4}$-dihydro

I. Klasse der fumaroiden Dimethylbernsteinsäure.

Die Säuren dieser Klasse sehen sich zum Verwechseln ähnlich, sie kristallisieren aus Wasser in großen, sehr schwer löslichen Blättchen. Die Säuren und Anhydride haben nahezu denselben Schmelzpunkt. Die Anhydride bilden sich schwer und lösen sich andererseits leicht in Wasser und kohlensauren Alkalien. Die Anhydride der fumaroiden Form gehen beim Erhitzen in die maleïnoide über.

	Schmelzpunkt		Löslichkeit der
	der Säure	des Anhydrids	Säure in Wasser
fum. Dimethylbernsteinsäure . .	192	38	schwer
fum. Hexahydrophtalsäure . . .	221	140	434 bei 20°
fum. Δ^4-Tetrahydrophtalsäure .	218	140	690 bei 6°
fum. $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure . .	210	fehlt	610 bei 10°

II. Klasse der maleïnoiden Dimethylbernsteinsäure.

Die drei Säuren sind in Wasser viel leichter löslich als die fumaroiden und kristallisieren daraus alle drei in großen, flächenreichen Prismen. Sie gehen leicht in das Anhydrid über, welches gegen Wasser beständiger ist als das fumaroide. Sie schmelzen niedriger als die fumaroiden Säuren, und ebenso haben die Anhydride einen viel niedrigeren Schmelzpunkt. Die Dimethylbernsteinsäure zeigt in letzterer Beziehung das umgekehrte Verhältnis, da bei ihr das fumaroide Anhydrid niedriger schmilzt als das maleïnoide. Die maleïnoide Hexahydrosäure geht beim Erhitzen mit Salzsäure in die fumaroide Form über, ein Versuch, den man bei der zugehörigen Tetra- und Dihydrosäure wegen Salzsäureaddition nicht anstellen kann.

	Schmelzpunkt		Löslichkeit der
	der Säure	d. Anhydrids	Säure in Wasser
mal. Dimethylbernsteinsäure	123	87	leicht
mal. Hexahydrophtalsäure	192	32	ziemlich leicht
mal. Δ^4-Tetrahydrosäure	174	58—59	108 bei 6°
mal. $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure	173—175	99—100	93 bei 10°

III. Klasse der Methylmethylenbernsteinsäure.

Die Säuren dieser Gruppe lösen sich ziemlich leicht in Wasser und kristallisieren in kurzen, dicken Prismen. Sie geben leicht Anhydride, welche leicht in Wasser löslich sind. Der Schmelzpunkt der Säuren ist bei der Tetrahydrosäure hoch, bei der Dihydrosäure mittel. Der Schmelzpunkt der Anhydride ist niedrig.

	Schmelzpunkt der Säure	Schmelzpunkt des Anhydrids	Löslichkeit der Säure in Wasser
Δ^{2}-Tetrahydrosäure	215	78—79	114 bei 10°
$\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure	179—180	103	ziemlich leicht

IV. Klasse der Dimethylenbernsteinsäure.

Die einzige dieser Gruppe angehörende Säure ist in Wasser schwer löslich und kristallisiert daraus in gut ausgebildeten Prismen. Sie gibt sehr schwer ein Anhydrid, welches andererseits äußerst leicht in Wasser und kohlensauren Alkalien löslich ist. Die Säure schmilzt hoch, das Anhydrid mittelhoch.

	Schmelzpunkt der Säure	Schmelzpunkt des Anhydrids	Löslichkeit der Säure in Wasser
$\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure	215	81—82	506 bei 10°

Während das Anhydrid beim Lösen in Wasser die unveränderte Säure zurückbildet, tritt beim Behandeln mit kohlensauren Alkalien unter Gelbrotfärbung eine ganz tiefgreifende Veränderung ein, welche mit Harzbildung verknüpft ist. Dabei wird Sauerstoff mit solcher Energie aufgenommen, daß das in Soda sich lösende Anhydrid Lackmustinktur sofort bleicht. Das Anhydrid der $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure bleicht auch Lackmustinktur, löst sich aber in Soda farblos. Was dabei entsteht, ist nicht näher untersucht worden.

Diese merkwürdige Eigenschaft der Anhydride der $\Delta^{2,6}$- und $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäuren, Lackmus zu bleichen, welche bei keiner anderen Hydrophtalsäure beobachtet wird, ist ohne Zweifel der Wirkung derjenigen doppelten Bindung zuzuschreiben, welche sich auch in der Itaconsäure vorfindet und bei dieser die spontane Verharzung des Äthers veranlaßt. Zu bemerken ist dabei jedoch, daß diese Neigung zum Verharzen bei den Hydrophtalsäuren nur den Anhydriden zukommt, da der Äther der $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure vollkommen beständig ist.

V. Klasse der Dimethylmaleïnsäure.

Die Säuren dieser Gruppe haben den niedrigsten Schmelzpunkt von allen Hydrophtalsäuren, während die Anhydride teils niedrig, teils hoch schmelzen. Die Löslichkeit der Säuren in Wasser ist ferner die größte unter allen Hydrophtalsäuren.

Die Gruppeneigenschaft ist am deutlichsten in der Leichtigkeit der Anhydridbildung ausgeprägt.

1. Die Dimethylmaleïnsäure selbst ist in fester Form nur als Anhydrid bekannt. Die wässerige Lösung enthält nach P. Walden[1]) eine Polyanhydrodimethylmaleïnsäure, welche ein schwacher Elektrolyt ist, $K = 0{,}0108$, und beim Titrieren mit verdünntem Barytwasser nur langsam die dem normalen Hydrat entsprechende Menge Baryt aufnimmt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 498.

2. Die Δ^1-Tetrahydrosäure geht auf dem Wasserbade in das Anhydrid über, welches vorübergehend in der geschmolzenen Säure gelöst bleibt. Die kalte Lösung enthält das normale Hydrat, welches beim Verdunsten auskristallisiert. Die Leitfähigkeit ist dementsprechend groß, K = 0,059.

3. Die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure geht auf dem Wasserbade teilweise in das Anhydrid über. Die kalte Lösung enthält das normale Hydrat, welches beim Verdunsten auskristallisiert, sie verhält sich dementsprechend beim Titrieren wie eine Lösung des normalen Hydrates. Die verdünnte Lösung scheidet beim Konzentrieren in der Wärme das Anhydrid ab.

	Schmelzpunkt der Säure	Schmelzpunkt des Anhydrids	Löslichkeit der Säure in Wasser
Dimethylmaleïnsäure . . .	—	96	unbestimmbar
Δ^1-Tetrahydrosäure . . .	120	74	sehr leicht
$\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure	153	134—135	59,7 bei 6°

Es geht also aus dieser Zusammenstellung hervor, daß die Neigung der Hydrophtalsäuren dieser Gruppe zur Anhydridbildung zwar sehr groß ist, aber doch kleiner als bei der Dimethylmaleïnsäure.

Beweglichkeit der Carboxyle in den Hexa-, Tetra- und Dihydrophtalsäuren.

Schon eine oberflächliche Betrachtung der Eigenschaften der Hexa-, Tetra- und Dihydrophtalsäuren lehrt, daß die ersteren die beständigsten, die letzteren die unbeständigsten sind, während die Tetrahydrosäuren in bezug auf Festigkeit in der Mitte stehen. Dieses Verhältnis hat nichts Auffallendes, da die doppelte Bindung überhaupt einen labilen Charakter hat, der durch die gleichzeitige Anwesenheit zweier derartiger Bindungen naturgemäß erhöht wird. Dagegen ist bemerkenswert, daß die Festigkeit der mit dem Kohlenstoffring verbundenen Gruppen auch bei solchen Reaktionen in dem angegebenen Verhältnis steht, wo die doppelten Bindungen intakt bleiben, z. B. bei der Wanderung der Carboxyle aus der trans- in die cis-Form. Das Anhydrid der trans-Hexahydrosäure muß stundenlang[1]) über 200° erhitzt werden, um eine vollständige Umlagerung in das Anhydrid der cis-Säure zu bewerkstelligen, während die trans-Δ^4-Tetrahydrosäure durch $^1/_4$stündiges, und die trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure durch sechs Minuten langes Kochen mit Essigsäureanhydrid in das entsprechende cis-Anhydrid verwandelt wird.

Die trans-Säuren sind gegen Säuren und Alkalien beständiger als die cis-Säuren.

Während die Anhydride der cis-Säuren beständiger sind als die der trans-Säuren, ist das Verhalten der freien Säuren gegenüber Salzsäure und Alkalien ein umgekehrtes.

---

[1]) Ein ähnliches Verhalten beobachtete Bischoff, Ber. 22, 390, bei der Dimethylbernsteinsäure.

mal. Dimethylbernsteinsäure gibt mit Salzsäure die fumaroide Form.

mal. Hexahydrophtalsäure gibt mit Salzsäure die fumaroide Form.

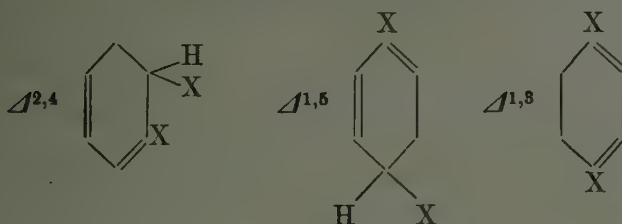
mal. Δ^4-Tetrahydrosäure gibt beim Kochen mit Natronlauge die fumaroide Form neben Δ^2-Tetrahydrosäure.

mal. $\Delta^{3,6}$-Dihydrosäure wird durch Alkalien leichter in die $\Delta^{2,6}$-Säure umgelagert als die fumaroide Form.

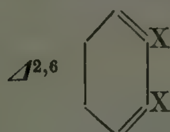
Theorie der Reduktion mit Natriumamalgam.

Von den Dihydrosäuren der Terephtal- und der Phtalsäuregruppe werden diejenigen, welche die beiden doppelten Bindungen in benachbarter Stellung und wenigstens mit einem Carboxyl direkt verbunden enthalten, von Natriumamalgam in der Kälte reduziert, mit alleiniger Ausnahme der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure. Zur besseren Übersicht sind die Formeln dieser Säuren hier zusammengestellt.

Reduzierbare Säuren:



Nicht reduzierbare Säure:



Der auffallende Umstand, daß bei der nicht reduzierbaren $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure die doppelten Bindungen nicht nur benachbart, sondern sogar mit zwei Carboxylgruppen direkt verbunden sind, läßt sich durch folgende Theorie der Reduktion erklären, welche übrigens der Natur der Sache nach sehr hypothetischer Art ist.

Eine Reduktion findet nur dann statt, wenn Wasserstoffionen in das Innere des Moleküls dringen. Die Anzahl der eintretenden Ionen ist bedingt durch die Anzahl der negativen Gruppen, welche die Reduktion überhaupt ermöglichen — in dem vorliegenden Fall die Carboxyle in Verbindung mit den negativen doppelten Bindungen. Die Carboxyle wirken dirigierend auf die Ionen ein, indem sie dieselben dem α-Kohlenstoff zuführen. Ist an einem α-Kohlenstoff schon ein Wasserstoffatom vorhanden, so geht die zweite Ione an ein β-Kohlenstoffatom. Erhöhung der Temperatur bewirkt den Eintritt einer größeren Zahl von Ionen.

Das Hypothetische in dieser Theorie, welche im übrigen nur eine Zusammenfassung der Tatsachen ist, liegt in der Annahme, daß die

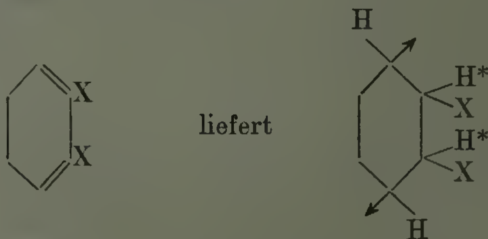
Anzahl der zur Reduktion fähigen Ionen eine beschränkte ist, wodurch aber alle Erscheinungen in befriedigender Weise erklärt werden. Alle vier aufgeführten Säuren lassen gleichzeitig zwei Ionen zu. Bei der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure werden dieselben an die α-Kohlenstoffatome dirigiert und reduzieren daher zu der Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure.



Bei der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure treten zwei Ionen ein, da aber das eine α-Kohlenstoffatom schon ein Wasserstoffatom enthält, geht die zweite Ione an das β-Kohlenstoffatom und liefert ebenfalls Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure.

Bei der $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure ist das nämliche der Fall, indem die zweite Ione unter Bildung von Δ^{4}-Tetrahydrophtalsäure an das β-Kohlenstoffatom tritt.

Bei der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure treten auch zwei Ionen ein. Dieselben werden von den Carboxylgruppen zu den α-Kohlenstoffatomen dirigiert, wodurch ein Gebilde mit zwei freien, nicht benachbarten Kohlenstoffvalenzen entsteht:



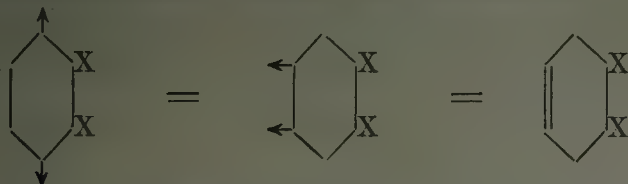
Die durch einen Pfeil angedeuteten freien Valenzen können sich nicht miteinander verbinden, da Parabindungen nie auf solche Weise entstehen, folglich müssen zur Wiederherstellung eines beständigen Systems die beiden Ionen sich unter Wasserstoffbildung (H_2) wieder abspalten. Das heißt mit anderen Worten: die Säure ist nicht reduzierbar.

Alle diese Verhältnisse sind übrigens nur durchschnittlicher Natur, daher wird auch die $\Delta^{2,6}$ in der Kälte sehr langsam, in der Wärme schneller reduziert, wobei alle möglichen Tetrahydrosäuren entstehen. Es scheint auch, daß die isoliert in der Parastellung auftretenden Valenzen durch die sie trennenden Methylengruppen hindurch wandern können, bis sie sich in der Orthostellung treffen und eine doppelte

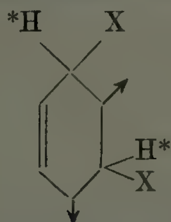
---

[1]) Die addierten Ionen sind mit einem * bezeichnet. Ion ist als gleichbedeutend mit Wasserstoffatom im statu nascendi angenommen.

Bindung erzeugen. So erklärt sich vielleicht die Bildung der Δ^4-Tetrahydrophtalsäure beim Erwärmen der $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure mit Natriumamalgam bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure:



Wenn man, von diesen Prinzipien ausgehend, die Reduktion der Phtalsäure und der Terephtalsäure betrachtet, so hat die Fixierung zweier Wasserstoffatome an den α-Kohlenstoffatomen gar nichts Auffallendes und kann mit allen möglichen Formeln des Benzols in Einklang gebracht werden, vorausgesetzt, daß man, wie es den Tatsachen entspricht, annimmt: Die sprengbaren Valenzen des Benzols sind stets imstande, doppelte Bindungen zu erzeugen, wenn sie an benachbarten Kohlenstoffatomen im freien oder disponiblen Zustande vorkommen. Ebenso wird dadurch klar, daß die Isophtalsäure viel schwieriger reduzierbar sein muß, weil nach Fixierung zweier Wasserstoffatome an den α-Kohlenstoffatomen zwei freie Kohlenstoffvalenzen restieren, welche sich nicht miteinander verbinden können:



was zur Folge hat, daß die Wasserstoffatome wieder abgestoßen werden.

Zu beachten ist ferner noch, daß die Benzolcarbonsäuren in saurer Lösung leichter reduziert werden, als in alkalischer. Im Sinne der eben aufgestellten Theorie ist dies vielleicht so zu erklären, daß der Umstand, welcher den Eintritt der Wasserstoffionen in das Molekül ermöglicht — nämlich die negative Natur der Carboxyle — durch die Salzbildung verringert oder ganz aufgehoben wird. Dadurch wäre die Lehre von der Reduktion mit der Theorie der Lösungen von Elektrolyten in einen Zusammenhang gebracht, der vielleicht für die physikalischen Chemiker von Interesse ist.

Ein physikalisches Interesse hat ferner noch die Erscheinung, daß eisenhaltiges Natriumamalgam in alkalischer Lösung zwar viel Wasserstoff entwickelt, die Phtalsäure aber nicht reduziert. Berührt man Natriumamalgam, welches sich in einer alkalischen Phtalsäurelösung befindet, mit Eisen oder Gaskohle, so tritt dieselbe Erscheinung ein; kurz, alles weist darauf hin, daß die Reduktion mit Wasserstoff im statu nascendi ein Vorgang ist, bei dem die Elektrizität eine hervorragende Rolle spielt.

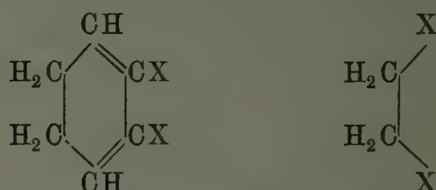
Vorgänge bei der Oxydation der reduzierten Benzolcarbonsäuren.

Die Oxydation der Hydrophtal- und Hydroterephtalsäuren kann entweder eine Sprengung des Ringes zur Folge haben oder nicht.

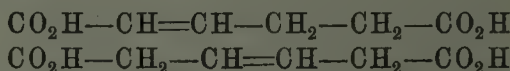
I. Oxydation mit Sprengung des Ringes.

Behandelt man die Dihydro- und die Tetrahydrosäuren mit Permanganat in Sodalösung, so wird der Ring gesprengt. Nur kleine Mengen entgehen bei der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure, sowie bei mehreren Hydrophtalsäuren unter Rückbildung von Terephtalsäure resp. Phtalsäure der Zerstörung.

In einigen Fällen verläuft die Reaktion in einfacher Weise, so daß man aus der Natur des Oxydationsproduktes einen Schluß auf die Konstitution der Hydrosäure ziehen kann, so z. B. bei der Δ^{1}-Tetrahydrophtalsäure, welche Adipinsäure liefert. In weitaus den meisten Fällen werden indessen entweder kompliziertere Substanzen erzeugt, oder es tritt vollständige Verbrennung zu Kohlensäure und Oxalsäure ein. Letzteres ist z. B. bei der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure der Fall, welche ihrer Konstitution nach Bernsteinsäure liefern sollte:



Dieser Umstand, welcher die Feststellung der Konstitution der Hydrophtalsäuren außerordentlich erschwert hat, blieb lange rätselhaft, bis das Studium der Einwirkung gelinderer Oxydationsmittel die Erklärung ermöglichte. Wenn man bedenkt, daß die beiden isomeren Hydromuconsäuren



$$CO_2H{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2H$$
$$CO_2H{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$$

die erstere Bernsteinsäure, die letztere Malonsäure liefern, so müßte auch die $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure Bernsteinsäure geben, wenn sich letztere genau wie eine aliphatische Säure verhielte. Dies ist nun aber nicht der Fall. Die Ringnatur bewirkt, daß die Wasserstoffatome der sonst so beständigen Gruppe $CH_2{-}CH_2$ sehr labil sind, und von schwächeren Oxydationsmitteln, wie z. B. Braunstein und verdünnte Schwefelsäure, schon in der Kälte angegriffen werden, ohne daß die doppelten Bindungen eine Oxydation erleiden. Es kann daher auch nicht auffallen, wenn diese Kohlenstoffatome von Permanganat gleichzeitig mit den doppelten Bindungen angegriffen und bis zur Bildung von Oxalsäure oxydiert werden.

II. Oxydation mit Erhaltung des Ringes.

Diese Reaktion kann entweder so erfolgen, daß eine doppelte Bindung zwei Hydroxyle unter Bildung einer Oxysäure aufnimmt, oder unter Wasserstoffabspaltung und Regenerierung des Benzolkernes.

Von den Fällen der ersten Klasse ist nur einer gründlicher untersucht, nämlich die Oxydation der Δ^1-Tetrahydrophtalsäure, welche durch Einwirkung von Brom und Alkalien in die Dioxyhexahydrophtalsäure — die Tartrophtalsäure — verwandelt wird, eine Reaktion, welche durchaus der Bildung von Weinsäure aus Maleïnsäure entspricht.

Fälle der zweiten Klasse sind schon lange bekannt. Hierhin gehört z. B. die Oxydation der Hydrobenzolcarbonsäuren mit konzentrierter Schwefelsäure, welche mir den Abbau der Mellithsäure bis zur Benzoesäure ermöglichte. Ferner kann hierzu auch die Überführung der Chinasäure in Benzolderivate gerechnet werden, sowie die des Succinylobernsteinsäureäthers in den Dioxyterephtalsäureäther.

Oxydationsmittel, welche in dieser Weise wirken, sind: konzentrierte Schwefelsäure, verdünnte Schwefelsäure und gefällter Braunstein, sowie eine alkalische Ferricyankaliumlösung und Addition von Brom nebst Abspaltung von Bromwasserstoff usw.

Diese Rückbildung von Benzolderivaten aus Hydrokörpern hat natürlich bei dem Studium der im Organismus vorkommenden oder synthetisch gewonnenen Substanzen ein größeres Interesse, als bei den künstlich dargestellten Reduktionsprodukten der Benzolcarbonsäuren, indessen kommt auch hier, und zwar bei den Dihydrophtalsäuren, ein Fall vor, der die Aufmerksamkeit vom rein theoretischen Gesichtspunkt in hohem Grade verdient, nämlich der Umstand, daß die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure bei der Oxydation Phtalsäure, die $\Delta^{2,6}$-Säure dagegen Benzoesäure liefert. Wegen der Wichtigkeit dieser Reaktion für die Theorie des Benzols soll dieselbe im folgenden Abschnitt ausführlich besprochen werden.

Zur Theorie des Benzols.

Die Aufgabe, welche ich mir bei Beginn dieser Untersuchungen gestellt habe, war, auf experimentellem Gebiet die Konstitution des Benzols zu ermitteln, und nicht, die Richtigkeit irgend einer Hypothese durch das Experiment nachzuweisen. Demzufolge habe ich meine Ansichten mehrfach gewechselt, je nachdem mir die Summe der gemachten Erfahrungen mehr für die eine oder die andere Ansicht zu sprechen schien. Wenn ich daher jetzt eine Hypothese in den Vordergrund stelle, welche ich früher bekämpft habe, so bitte ich den Leser, sich nicht darüber zu wundern, und es mir auch nicht als eine Inkonsequenz anzurechnen, wenn ich etwa später wieder zu einer anderen Theorie übergehe.

Die Hypothese, die ich meine, ist die von Claus. Sie besteht in der Annahme, daß die Kohlenstoffatome des Benzols mit den zwei benachbarten Atomen im Verhältnis der gewöhnlichen einfachen Bindung stehen und außerdem ausschließlich mit dem in Parastellung befindlichen Atom durch ein eigentümliches Band verknüpft sind. An dieser Hypothese fand ich hauptsächlich auszusetzen, daß derartige Parabindungen bei den Reduktionsprodukten der Benzolcarbonsäuren nicht aufzufinden sind, ich stellte deshalb die zentrische Formel auf, welche ausdrückt, daß die diagonalen Valenzen von Claus nicht miteinander verbunden, sondern frei nach innen gerichtet sind. Dabei bemerkte ich indessen schon [1]), daß diese Formel mit der Clausschen identisch wird, wenn man bei letzterer annimmt, daß die Sprengung einer einzigen Parabindung zur Folge hat, daß die beiden anderen in doppelte übergehen.

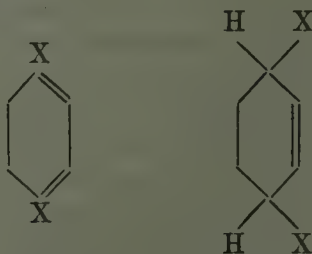
Ich werde nun auf Grund neuer Tatsachen den Beweis zu führen suchen, daß die Formel von Claus mit der Einschränkung, daß Parabindungen nur so lange existieren, als der Benzolkern intakt bleibt, diesen Tatsachen am besten entspricht.

Vorausgeschickt wird der Nachweis, daß der Verlauf der Reduktion einer Benzolcarbonsäure nicht geeignet ist, daraus Schlüsse auf die Konstitution des Benzols zu ziehen, und den Schluß bildet eine Schätzung der Größe der Veränderungen, welche die Phtalsäure erleidet, wenn der Ring mit drei doppelten Bindungen sich in den Benzolkern umformt.

Aus dem Verlauf der Reduktion eines Benzolderivates kann man keinen Schluß auf die Konstitution des Benzols ziehen.

Beim Beginne meiner Arbeit stellte ich mir die Lösung des Problems, die Konstitution des Benzols auf experimentellem Wege zu bestimmen, leichter vor, als sie wirklich ist, weil ich glaubte, man brauchte nur den Ort festzustellen, wohin der Wasserstoff wandert, um zu entscheiden, ob in dem Benzol doppelte oder Parabindungen vorhanden sind.

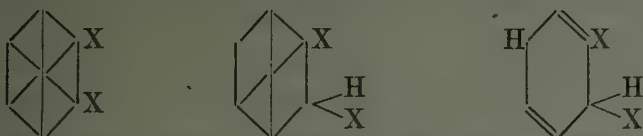
Die erste Enttäuschung, welche ich erfuhr, war die Beobachtung, daß die $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure bei der Reduktion die Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure liefert.



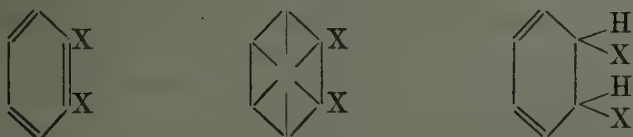
[1]) Lieb. Ann. 251, 285. Identisch ist zuviel gesagt, es hätte heißen müssen „nahezu identisch“.

Man hätte hieraus früher den Schluß gezogen, daß zwischen den beiden α-Kohlenstoffatomen eine sprengbare Parabindung besteht. Allein das im Verein mit Herrn Rupe unternommene Studium der Reduktion der Muconsäure zeigte bald, daß auch bei Annahme zweier doppelten Bindungen dasselbe Resultat erzielt werden muß.

Ebenso glaubte ich, daß die Phtalsäure bei Annahme der Formel von Claus eine $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure geben müsse:



Da nun die Phtalsäure bei der Reduktion die $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure liefert, welche unmöglich durch Umlagerung aus der $\Delta^{2,5}$ gebildet werden kann, schien mir die Kekulésche oder die zentrische Formel den Vorzug zu verdienen:



Als nun aber durch Feststellung der Konstitution der $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure, wie in dem Abschnitt über die Theorie der Reduktion nachzulesen ist, erkannt wurde, daß die Wasserstoffatome bei der Einwanderung in das Molekül nach dem negativsten Punkt hin dirigiert werden, fiel dieser Einwand gegen die Claussche Formel fort, und es ließ sich die Bildung der $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure auf das leichteste mit derselben vereinigen:

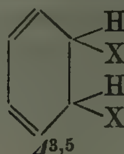


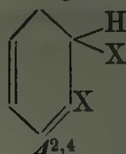
Hiernach kann also die Reduktion der Phtalsäure nicht zur Bestimmung ihrer Konstitution benutzt werden.

Dagegen kann die Rückbildung des Benzolkernes aus einem Hydroderivat Aufschluß über die Natur des Benzols geben:

In dem Abschnitt „über Oxydation" ist angeführt worden, daß drei Dihydrosäuren bei der Behandlung mit schwachen Oxydationsmitteln Benzoesäure und Kohlensäure, eine dagegen Phtalsäure liefert. Zur besseren Übersicht stelle ich im folgenden die Formelbilder dieser Säuren noch einmal zusammen.

Benzoesäure und Kohlensäure geben:







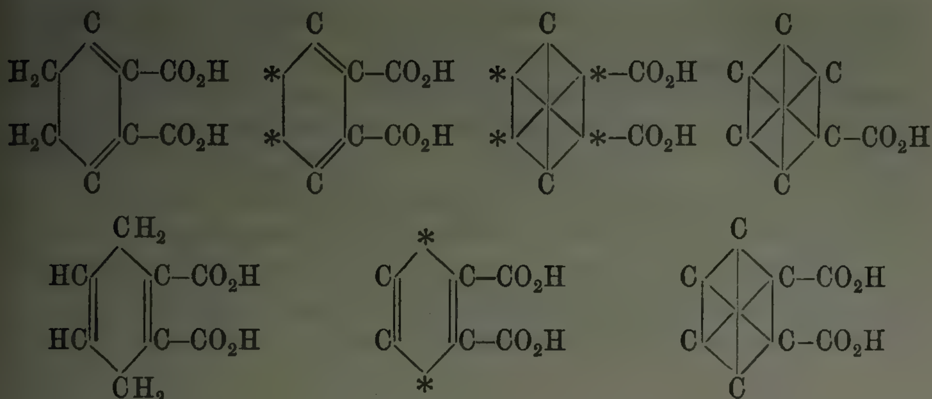
Phtalsäure gibt:



Die $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie schon mit den gelindesten Oxydationsmitteln, z. B. mit Kupfersalzen — Benzoesäure und Kohlensäure liefert. Die Abspaltung der Kohlensäure rührt bei ihr offenbar von der Erschütterung her, welche das α-Kohlenstoffatom — der Träger des Carboxyls — bei der Wegnahme des Wasserstoffs erleidet.

Auch bei der $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure erklärt das Vorkommen eines Wasserstoffatoms am α-Kohlenstoff in derselben Weise die Bildung der Benzoesäure. Bei der $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure ist kein Wasserstoff am α-Kohlenstoff vorhanden, dagegen wird Wasserstoff an dem in der Parastellung befindlichen abgesprengt. Hieraus geht hervor, daß es für die Abspaltung der Kohlensäure den gleichen Effekt macht, wenn der Wasserstoff an dem Träger des Carboxyls, und wenn er an dem gegenüberliegenden Kohlenstoffatom abgespalten wird. Nach der Clausschen Formel kann man dies folgendermaßen erklären. Wenn die Wasserstoffatome vom Kohlenstoff abgelöst werden, wird letzterer in starke Schwingungen versetzt. Befindet sich dieses Kohlenstoffatom in der Parastellung zum α-Kohlenstoff, so verbindet es sich mit diesem, wenn der Ring in Benzol übergeht und teilt ihm seine Schwingungen mit, wodurch die Loslösung der Kohlensäure bedingt wird. Sehr merkwürdig ist der Umstand, daß dieselbe Erschütterung des in der Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatoms nicht diesen Effekt hat. Oxydiert man die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure, so wird der Wasserstoff von den Kohlenstoffatomen 3 und 6 weggenommen. Dieser Vorgang vermag aber nicht die Kohlensäureabspaltung zu bewirken. Liegt dies daran, daß das α-Kohlenstoffatom nur in dem Moment in so starke Schwingungen versetzt wird, in welchem es sich mit einem stark vibrierenden Atom verbindet oder etwa an dem Umstand, daß die gewöhnliche Bindung, welche bei der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure das α-Kohlenstoffatom mit dem erschütterten verbindet, anders die Erschütterung überträgt, als die ihrer Natur nach ganz verschiedene Parabindung? In den folgenden Formelbildern sind die verschiedenen Phasen der Reaktion, so wie ich sie mir vorstelle, wiedergegeben [1]):

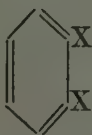
[1]) Der Stern steht an der Stelle des vibrierenden Kohlenstoffatoms.



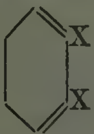
Ich werde jetzt zur Diskussion dieser merkwürdigen Erscheinung nach der alten Kekuléschen Formel mit abwechselnd doppelten und einfachen Bindungen, sowie nach der Oszillationsformel desselben übergehen, welche beide zweckmäßig als periphere Formeln im Gegensatz zu den zentralen Formeln bezeichnet werden können. Wenn das Resultat dieser Untersuchung auch weniger günstig für die peripheren Formeln ausfallen wird, so entbehrt sie doch nicht eines gewissen Interesses.

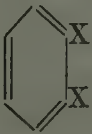
Die alte Kekulésche Formel läßt zwei isomere Phtalsäuren vorhersehen, von denen diejenige, welche eine doppelte Bindung zwischen den α-Kohlenstoffatomen enthält, als die bekannte angesehen zu werden pflegt.





Vor einiger Zeit hieß es, die isomere Phtalsäure sei aufgefunden. Eine Bestätigung ist aber nicht erfolgt. Wenn man nun die Konstitution der $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure betrachtet, so ergibt sich, daß aus ihr durch Wasserstoffentziehung die isomere Phtalsäure entstehen muß, wenn eine solche überhaupt existiert.





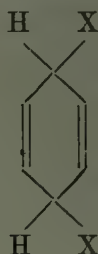
Da nun anstatt einer Säure von der Zusammensetzung der Phtalsäure Benzoesäure gebildet wird, während diejenige Säure, die eine doppelte Bindung zwischen den α-Kohlenstoffatomen enthält, Phtalsäure liefert:





so muß man, in Anbetracht des Umstandes, daß bei der Oxydation der $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure an der Seite des Moleküls, wo sich die Carboxyle befinden, überhaupt gar nicht gerüttelt wird, annehmen, daß die isomere Phtalsäure unbeständig ist und spontan in Benzoesäure und Kohlensäure zerfällt. Dieser Zerfall kann nur der Wanderung der doppelten Bindung zugeschrieben werden, wobei das α-Kohlenstoffatom hinreichend stark erschüttert wird, um die Kohlensäure abzustoßen. Wenn diese Ansicht richtig ist, so müßte bei analogen Derivaten der Terephtalsäure auch eine Benzoesäurebildung zu beobachten sein.

Nun gibt die $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure



bei welcher beide α-Kohlenstoffatome mit Wasserstoff verbunden sind, in der Tat bei der Behandlung mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Benzoesäure. Die der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure entsprechende $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure, bei welcher ebenfalls einerseits kein Wasserstoff an den α-Kohlenstoffatomen befindlich, und andererseits eine Bildung von Kekuléschem Benzol nur durch eine Umlagerung der doppelten Bindungen möglich ist,



$\Delta^{2,6}$



$\Delta^{1,4}$



Terephtalsäure

liefert dagegen keine Benzoesäure, sondern nur Terephtalsäure.

Da die Säure wegen ihrer sehr großen Schwerlöslichkeit von verdünnter Schwefelsäure und Braunstein selbst in der Wärme sehr langsam angegriffen wird, wurde sie mit einem Brei von konzentrierter Schwefelsäure und feuchtem, gefälltem Braunstein behandelt, nachdem konstatiert war, daß dieses Gemisch mit $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure und mit $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure ebenso wie bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure reichlich Kohlensäure entwickelt. Obgleich der Braunstein sehr schnell verschwand, war keine Kohlensäureentwickelung bemerkbar, das Produkt der Oxydation war Terephtalsäure.

Dieser Beweis von der Unrichtigkeit der Hypothese ist zwar kein strenger, da die Phtalsäure überhaupt mehr Neigung zur Kohlensäureabspaltung zeigt als die Terephtalsäure, er genügt aber, um diese

Annahme zu einer sehr problematischen zu machen. Ganz unwahrscheinlich wird sie endlich dadurch, daß bei den zahlreichen Wanderungen der doppelten Bindung in den Hydrosäuren eine Abspaltung von Kohlensäure entweder gar nicht, oder nur als Nebenreaktion beobachtet wird.

Ebensowenig eignet sich die Kekulésche Oszillationsformel zur Erklärung des besprochenen Phänomens, wie ohne weitere Ausführung einleuchten wird.

Die Claussche Formel ist daher die einzige, welche die Bildung von Benzoesäure bei vorsichtiger Oxydation der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure erklärt.

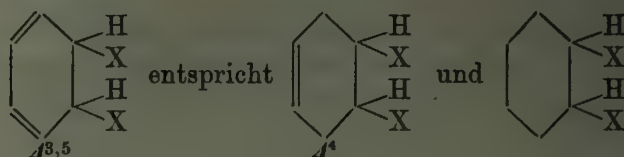
Hiermit ist indessen die Frage nach der Konstitution des Benzols noch nicht erledigt, weil die Claussche Formel nur dann ein bestimmtes Bild von der geometrischen Beschaffenheit des Benzolmoleküls gibt, wenn man die Hypothese macht, daß die Kohlenstoffatome desselben in einer Ebene liegen, und daß die vier Valenzen derselben den Ecken eines regulären Tetraeders auch in diesem Zustande entsprechen. Welche Konsequenzen die letztere Annahme mit sich bringt, habe ich schon früher [1]) auseinandergesetzt. Die bisherigen Erfahrungen sind derselben nicht günstig, das vorliegende Material ist aber noch zu dürftig, um daraus irgend eine Vorstellung über die räumliche Konfiguration des Benzolmoleküls ableiten zu können. Ich betrachte daher die Lösung dieses stereochemischen Problems als diejenige Aufgabe, welche zunächst in Angriff genommen werden muß, und habe deshalb die Untersuchung der Reduktionsprodukte der Isophtalsäure, sowie der Carbonsäuren komplizierterer Benzolverbindungen begonnen. Die Herren Fachgenossen würden in Anbetracht der großen Mühe, welche eine so ausgedehnte Experimentaluntersuchung macht, mich zu Dank verpflichten, wenn sie entweder dieses Kapitel mir noch einige Zeit überlassen, oder mir wenigstens Kunde von dem Gegenstande ihrer Arbeit zukommen lassen wollten.

Zum Schlusse möchte ich noch zeigen, wie man durch die Eigenschaften der Anhydride der Hydrophtalsäuren eine Vorstellung von der Veränderung gewinnen kann, welche vor sich geht, wenn Benzol aus Hydrobenzol gebildet wird.

Die Einführung einer doppelten Bindung in die Hexahydrophtalsäure an der nicht mit Carboxylgruppen verbundenen Seite des Moleküls ändert die physikalischen Eigenschaften der Säure und des Anhydrids wenig oder fast gar nicht. Dasselbe gilt auch für die Einführung zweier doppelter Bindungen in den Stellungen $\Delta^{3,5}$, welche gewissermaßen in dieser Beziehung ein Äquivalent der doppelten Bindung Δ^4 bilden:

---

[1]) Lieb. Ann. **245**, 124.



	Schmelzpunkt der Säure	Schmelzpunkt des Anhydrids	Löslichkeit der Säure in Wasser
trans-hexa	221	140	sehr schwer
trans-Δ^4	218	140	690 bei 6°
trans-$\Delta^{3,5}$	210	fehlt	610 bei 10°
cis-hexa	192	32	leichter löslich
cis-Δ^4	174	58—59	108 bei 6°
cis-$\Delta^{3,5}$	173—175	99—100	93 bei 10°

Die Einführung der Δ^4 doppelten Bindung in die trans- und die cis-Hexahydrosäure ändert die Eigenschaften der Säuren und der Anhydride also nur sehr wenig. Stellt man sich vor, es wäre möglich, die Δ^4-Bindung ebenso in die $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure einzuführen, so würde die so erhaltene Säure von der Zusammensetzung der Phtalsäure Eigenschaften besitzen müssen, welche nicht sehr von denen der $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure abweichen dürfen. Besitzt nun die wirkliche Phtalsäure einen anderen Charakter, so hat man einen Maßstab für die Umänderung, welche durch das mit der Einführung der dritten doppelten Bindung verbundene „Benzolwerden" des Ringes verknüpft ist. Die hypothetische Säure soll mit der Bezeichnung $\Delta^{2,4,6}$ versehen werden.

	Schmelzpunkt der Säure	Schmelzpunkt des Anhydrids	Löslichkeit der Säure in Wasser
$\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure . .	215	83—84	506 bei 10°
$\Delta^{2,4,6}$-Phtalsäure . . .	210	90—100	circa 500
Phtalsäure	203	128	185 bei 14°

(Die Eigenschaften der hypothetischen $\Delta^{2,4,6}$-Phtalsäure sind so berechnet, daß dem Einfluß des Eintrittes der Δ^4-Bindung in die $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure nach Maßgabe obiger Tabelle annähernd Rechnung getragen worden ist.)

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß der Schmelzpunkt der Phtalsäure und des Anhydrids nicht sehr beträchtlich von dem Resultate der Rechnung abweicht. Dagegen ist die Löslichkeit viel größer, als sie sein sollte. In bezug auf die Art der Anhydridbildung und die Eigenschaften desselben findet aber ein ganz durchgreifender Unterschied statt. Die $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure liefert beim Schmelzen kein Anhydrid, erst bei stundenlangem Erhitzen mit Chloracetyl. Das Anhydrid wird von kohlensauren Alkalien sofort gelöst, während das Phtalsäureanhydrid bekanntlich sich nur schwierig löst, und endlich ist der Habitus des Anhydrids ein gänzlich anderer.

Ganz in derselben Weise kann man nun die Eigenschaften einer Phtalsäure berechnen, die zwischen den beiden α-Kohlenstoffatomen nicht eine einfache, sondern eine doppelte Bindung enthält. Aus der

obigen Tabelle ersieht man, daß der Ersatz der Δ^4-Bindung durch die $\Delta^{3,5}$-Bindungen den Schmelzpunkt der Säure wenig verändert, vielleicht etwas erniedrigt, den Schmelzpunkt des Anhydrids aber erhöht und die Löslichkeit ziemlich unverändert läßt. Berechnet man hiernach die Eigenschaften einer $\Delta^{1,3,5}$-Phtalsäure, welche durch Ersatz der Δ^4-Bindung mittelst der $\Delta^{3,5}$-Bindungen aus der $\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure entstehen würde, so ergibt sich folgendes Resultat:

	Schmelzpunkt der Säure	Schmelzpunkt des Anhydrids	Löslichkeit der Säure in Wasser
$\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure	153	134—135	59,7 bei 6°
$\Delta^{1,3,5}$-Phtalsäure . . .	150	150	circa 60
Phtalsäure	203	128	185 bei 14°

In den Schmelzpunkten ist daher zwischen $\Delta^{1,3,5}$ und der wirklichen Phtalsäure ein großer Unterschied zu konstatieren, ferner ist die Löslichkeit der Phtalsäure viel geringer, als man erwarten sollte.

Das Resultat dieser Berechnung ist demnach, daß die Phtalsäure andere Eigenschaften besitzt, als die sind, welche sich der Analogie nach für eine Substanz mit drei doppelten Bindungen erwarten lassen, und ferner, daß man zu verschiedenen Ergebnissen kommt, je nachdem man von einer Hydrosäure ausgeht, die eine einfache und die eine doppelte Bindung zwischen den α-Kohlenstoffatomen enthält. Folgende Tabelle zeigt diesen Unterschied:

	Schmelzpunkt der Säure	Schmelzpunkt des Anhydrids	Löslichkeit der Säure in Wasser
$\Delta^{1,3,5}$-Phtalsäure . . .	150	150	60
$\Delta^{2,4,6}$-Phtalsäure . . .	210	90—100	500
Phtalsäure	203	128	185 bei 14°

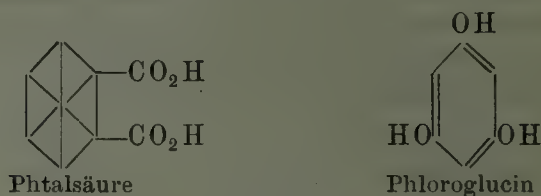
Ein Blick auf diese Zahlen, welche selbstverständlich nur rohe Schätzungen sein sollen, ergibt, daß die physikalischen Konstanten der Phtalsäure in der Mitte zwischen den beiden berechneten Zahlen liegen. Viel prägnanter tritt dieses Verhältnis aber noch in der Art der Anhydridbildung hervor. Die Phtalsäure liefert viel schwerer ein Anhydrid als die Säuren mit einer doppelten Bindung zwischen den α-Kohlenstoffatomen und trägt in dieser Beziehung ein gewissermaßen starreres Gepräge. Dagegen erscheint sie, mit der $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure verglichen, viel schmiegsamer, wenn man das Verhältnis der Maleïnsäure zur Fumarsäure mit diesem Worte bezeichnen darf. Die Beziehung zwischen den α-Kohlenstoffatomen entspricht daher weder einer doppelten noch einer einfachen Bindung, sondern steht — wenigstens was den Einfluß auf das Verhalten der Säure betrifft — in der Mitte zwischen beiden.

Die obigen Betrachtungen, welche in vollem Einklang mit dem chemischen Verhalten der Benzolverbindungen stehen, bestätigen die schon früher ausgesprochene Ansicht, daß der Übergang der Hexahydrosäure in die Benzolcarbonsäure durch die Tetra- und Dihydrosäure hindurch nicht ein gleichmäßig fortschreitender Prozeß ist, sondern daß

bei der Bildung der Benzolcarbonsäure aus der Dihydrosäure ein Sprung stattfindet, dessen Größe in der angegebenen Weise ermittelt werden kann.

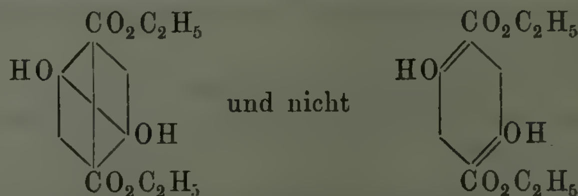
Dieser Sprung ist nach den früheren Auseinandersetzungen dem Umstande zuzuschreiben, daß die Kohlenstoffatome, welche in der Dihydrophtalsäure nur mit den benachbarten in Verbindung stehen, im Moment der Benzolbildung auch mit den gegenüberstehenden in Beziehung treten. Hierdurch hören die doppelten Bindungen auf zu existieren, und es ändert sich demgemäß der chemische und physikalische Charakter der Substanz völlig. Zu beachten ist indessen, daß der experimentelle Beweis einer innigen Parabeziehung nur für die Phtalsäure geliefert ist, und man daher bei dem überaus verschiedenen Charakter der Benzolverbindungen nicht berechtigt ist, die Ergebnisse der Untersuchung auf alle Klassen derselben zu übertragen.

So glaube ich z. B. mit demselben Grade von Sicherheit den Nachweis geliefert zu haben [1], daß das Phloroglucin ein Abkömmling des Kekuléschen Benzols ist und drei doppelte Bindungen enthält, da es sich Phenylhydrazin gegenüber genau wie Succinylobernsteinsäureäther verhält, welcher als Dioxydihydroterephtalsäureäther zwei doppelte Bindungen besitzen muß:



Phtalsäure Phloroglucin

Hierdurch wäre also bewiesen, daß diesen beiden Benzolderivaten verschiedene Benzolkerne zugrunde liegen, wenn man nicht annehmen will, daß ein Paar doppelter Bindungen in ein System von zwei Parabindungen übergehen kann, wie es Claus für wahrscheinlich hält. Wenn der Succinylobernsteinsäureäther die Konstitution

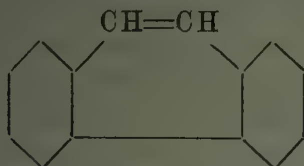


besitzt, dann ist mein Beweis allerdings hinfällig. Wie will man mit dieser Hypothese aber erklären, daß sich die Dihydrosäuren genau ebenso in bezug auf Festigkeit der Bindungen verhalten wie die Tetrahydrosäuren, und daß Brom sich stets in der Ortho- und niemals in der Parastellung addiert? Ich habe in der langen Reihe von Beobachtungen über das Verhalten der ungesättigten Hydrosäuren nicht eine einzige Tatsache aufgefunden, welche für die Existenz von Parabindungen

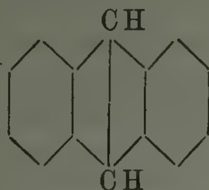
[1]) Ber. 24, 2687.

spräche, und glaube daher bewiesen zu haben, daß der Benzolkern in zwei Zuständen existieren kann, die als tautomer zu betrachten sind, in dem Sinne, daß jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Konstitution zukommt.

Diese Auffassung drückt die bekannten Tatsachen am besten aus und gewinnt noch weiter an Wahrscheinlichkeit, wenn man berücksichtigt, daß die Ortho- und die Parabindung im Phenanthren und Anthracen Eigenschaften besitzen, die unter sich nahezu gleich und den sprengbaren Bindungen im Benzol sehr ähnlich sind.



Phenanthren



Anthracen


Benzol nach Kekulé


Benzol nach Claus

Experimenteller Teil.

trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure.

Zur Darstellung dieser Säure verwendet man eine Lösung der Phtalsäure in essigsaurem Natron, welche während der Reduktion durch Zusatz von Essigsäure stets sauer erhalten wird. Folgende Vorschrift hat sich vorzüglich bewährt: Eine Lösung von 20 g Phtalsäure und 32,8 g Natriumacetat in 200 ccm Wasser wird in einem Pulverglase von 800 ccm Inhalt mit Eis abgekühlt und unter starkem Umrühren mit einem Rührwerk mit 40 g 3 proz. Natriumamalgam und gleichzeitig mit 6 ccm 50 proz. Essigsäure versetzt. Wenn das Natrium verschwunden, was nach etwa 10 Minuten der Fall ist, wird das Eintragen einer gleichen Menge Amalgam und Essigsäure so oft wiederholt, bis 400 g Amalgam verbraucht sind. Die Beendigung der Operation wird daran erkannt, daß nach S. 168 der ersten Abhandlung über Hydrophtalsäuren Phtalsäure mit Bleiacetat nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die Flüssigkeit wird dann zur Abscheidung des Glaubersalzes zuerst nur mit 50 ccm einer 20 proz. Schwefelsäure versetzt und stehen gelassen, bis das Glaubersalz sich abgeschieden hat, und endlich mit 150 ccm derselben Schwefelsäure angesäuert. Die Dihydrosäure scheidet sich dabei in seidenglänzenden Nädelchen ab, welche durch zweimaliges Umkristallisieren aus kochendem Wasser, das erste Mal unter Zusatz von etwas Tierkohle, gereinigt werden. Die Ausbeute an reiner Säure

beträgt 58 Proz. der angewendeten Phtalsäure. Die so erhaltene trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure kristallisiert in flachen, langen Prismen mit Endflächen. Sie schmilzt bei 210° und löst sich in 610 Tln. kaltem Wasser von 10°, in 15 bis 17 Tln. kochendem Wasser. Die Löslichkeitsbestimmung wurde so ausgeführt, daß fein zerriebene Säure mit Wasser bei 10° drei Tage stehen gelassen und der Gehalt der abfiltrierten Flüssigkeit durch Titration bestimmt wurde. Mit Natriumamalgam läßt sich die Säure in der Kälte nicht weiter reduzieren. Bleiacetat erzeugt in der kalten Lösung einen flockigen Niederschlag, der in Essigsäure leicht löslich ist. Man kann dieses Salz sehr schön in kurzen, dicken Prismen kristallisiert erhalten, wenn man zu der wässerigen Lösung der Säure eine zur vollständigen Fällung nicht genügende Menge Bleiacetat hinzusetzt und dann zum Kochen erhitzt. Die Säure ist labil und geht durch kurzes Kochen mit Natronlauge, oder neunstündiges Kochen mit Wasser quantitativ in ganz reine $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure über. Sie ist ferner vor allen anderen stellungsisomeren Säuren durch ihre leichte Oxydationsfähigkeit ausgezeichnet. Permanganat wird sofort entfärbt, ammoniakalische Silberlösung färbt sich beim Erwärmen damit sofort schwarz, ja selbst Silbernitrat wird von der Säure auf dem Wasserbade in kurzer Zeit reduziert. Ganz besonders merkwürdig ist ihr Verhalten gegen Kupferacetat. Erwärmt man die Säure mit einer wässerigen Lösung von Kupferacetat, so bildet sich ein grüner Niederschlag, der sich unter starker Kohlensäureentwickelung zersetzt. Fügt man, wenn diese nachgelassen hat, etwas Essigsäure hinzu, so wird die Flüssigkeit nach kurzem Kochen unter Abscheidung von Kupferoxydul klar. In der Flüssigkeit findet sich nur Benzoesäure vor. Noch auffallender verläuft die Reaktion, wenn zu der heißen Lösung der Säure das Reagens tropfenweise zugesetzt wird. Die Flüssigkeit färbt sich dann unter Kohlensäureentwickelung zuerst intensiv gelb und scheidet dann einen weißen Niederschlag ab, der durch Zusatz von etwas Essigsäure und weiteres Erhitzen in Kupferoxydul verwandelt wird. Der weiße Niederschlag scheint benzoesaures Kupferoxydul zu sein. Ist die $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure zugegen, so erhält man einen weißen, sehr beständigen Niederschlag, der das Kupferoxydulsalz der $\Delta^{2,6}$-Säure ist. Bemerkenswert ist ferner, daß die Säure auch durch Kochen mit Kupfersulfat unter Kohlensäureentwickelung in Benzoesäure übergeführt wird. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:



$$C_8H_8O_4 + O = C_7H_6O_2 + CO_2 + H_2O.$$

Vielleicht könnte man diese Reaktion auch benutzen, um die Kupferoxydulsalze anderer organischer Säuren darzustellen.

Die Säure nimmt, im gepulverten Zustande Bromdämpfen ausgesetzt, 4 At. Brom auf. Das Tetrabromid konnte aber nicht im kristallisierten Zustande erhalten werden. Mit Zinkstaub und Eisessig erhält man die ursprüngliche Säure wieder. Es ergibt sich hieraus,

daß der von Herb aufgestellte Satz [1]): „Bei den Dihydroterephtalsäuren nehmen nur diejenigen 4 At. Brom auf, welche die beiden doppelten Bindungen nicht direkt miteinander verbunden enthalten", für die $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure keine Gültigkeit hat. Der Grund hiervon ist in dem Umstand zu suchen, daß in dieser Dihydrophtalsäure das direkt verbundene Paar doppelter Bindungen nicht mit einer Carboxylgruppe in Verbindung steht, da die beiden isomeren Dihydrophtalsäuren $\Delta^{2,6}$ und $\Delta^{2,4}$, bei denen dieses der Fall ist, sich ebenso wie die Dihydroterephalsäuren verhalten und nur 2 At. Brom aufnehmen. Diese größere Verwandtschaft zu den Halogenen zeigt sich bei der $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure auch den Halogenwasserstoffsäuren gegenüber, welche von ihr viel leichter aufgenommen werden als von den isomeren Säuren. Es gelingt z. B. nicht, den Äther der $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure mit Salzsäure darzustellen, da dieselbe sich sofort hinzuaddiert, ein Umstand, der für die Chemie der Terpene von besonderem Interesse ist. Betrachtet man nämlich die Formel der $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure, so sieht man, daß die doppelten Bindungen auf beiden Seiten mit Kohlenwasserstoffen in Verbindung stehen. Wenn nun hierdurch die Additionsfähigkeit zu Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ermöglicht wird, ist einleuchtend, daß ein Dihydrocymol oder ein ähnlich konstituierter Kohlenwasserstoff diese Eigenschaft in noch höherem Grade besitzen muß.

Bromwasserstoff in kalt gesättigter, wässeriger Lösung addiert sich bei 100° zur $\Delta^{3,5}$-Säure hinzu unter Bildung eines gesättigten Dihydrobromids, welches aber nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Natriumamalgam verwandelt es in die Hexahydrophtalsäure, Zinkstaub und Eisessig liefert damit keine ungesättigte Säure, woraus hervorgeht, daß die Bromatome nicht in der Orthostellung stehen. Beim Kochen dieses Hydrobromids mit alkoholischer Kalilauge gelang es nicht, wie bei dem kristallisierten Dihydrobromid der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure, das Brom ganz herauszunehmen, es wurde ein bromhaltiges, nach Hydrobenzoesäure riechendes Öl erhalten.

cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure.

Wenn eine maleïnoide Form der $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure existiert, so hätte man erwarten sollen, daß sie sich unter den Reduktionsprodukten der Phtalsäure finden würde, ebenso wie bei der Reduktion der Terephtalsäure die beiden geometrischen Isomeren der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure gleichzeitig auftreten. Dies ist aber nicht der Fall, sowohl die ursprüngliche als auch die durch Umkristallisieren der $\Delta^{3,5}$-Säure erhaltene Mutterlauge wurde vergeblich nach der maleïnoiden Form durchsucht, welche nach dem weiter unten beschriebenen Verhalten des Bleisalzes nicht hätte übersehen werden können. Dagegen gelang die

[1]) Lieb. Ann. 258, 2.

Überführung der Säure in die maleïnoide Form durch die Darstellung des Anhydrids durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Chloracetyl ist zu diesem Zweck nicht zu gebrauchen, da es, vermutlich wegen der Bildung von Salzsäure, verharzend wirkt. Erwärmt man mit Essigsäureanhydrid nicht länger als bis zur Lösung der Säure, so wird beim Verdunsten des Lösungsmittels über Natronkalk größtenteils die urspüngliche Säure zurückerhalten. Kocht man aber sieben Minuten, so ist die Umwandlung in das Anhydrid der isomeren Säure eine vollständige. Hieraus geht hervor, daß die fumaroide Säure wahrscheinlich nicht imstande ist, ein Anhydrid zu bilden, und daß die Umlagerung der Carboxylgruppen daher gleichzeitig mit der Anhydridbildung erfolgt.

Zur Darstellung der maleïnoiden Form der $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure kocht man das Reduktionsprodukt der Phtalsäure sieben Minuten mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid, fügt dann nach dem Abkühlen etwas mehr als das gleiche Volum Wasser hinzu und bewirkt die Zersetzung des Essigsäureanhydrids durch gelindes Erwärmen und Umschütteln. Die etwa mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Flüssigkeit wird darauf mit Bleizucker gefällt, wobei sich das Bleisalz der maleïnoiden Säure fast vollständig ausscheidet, da dieses in Essigsäure fast unlöslich ist, während das Bleisalz etwa noch vorhandener fumaroider Säure sowie das der in geringer Menge gebildeten Nebenprodukte gelöst bleibt. Der filtrierte und ausgewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther extrahiert.

Nach dem Verdunsten hinterbleibt eine Kristallmasse, welche möglichst schnell in heißem Wasser gelöst wird, um eine Veränderung der Säure zu vermeiden. Beim Abkühlen kristallisiert dann die Säure in großen, farblosen, sehr flächenreichen Prismen aus.

Die cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure ist in Wasser sehr viel leichter löslich als die trans-Form. Sie braucht 93 Tle. von 10° zur Lösung, während letztere 610 Tle. erfordert. Der Schmelzpunkt liegt bei 173 bis 175°, der der fumaroiden bei 210°. Die Säure liefert sehr leicht ein Anhydrid beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Nach dem Verdunsten des letzteren über Natronkalk im Vakuum hinterbleibt eine Kristallmasse, welche zur Befreiung von schmierigen Nebenprodukten in Chloroform gelöst wurde. Auf Zusatz von Äther fallen die Verunreinigungen heraus, und man erhält beim Verdunsten das Anhydrid in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 99 bis 100°. Beim Kochen mit Wasser schmilzt dasselbe, löst sich langsam auf und liefert die unveränderte, maleïnoide Säure. Das chemische Verhalten stimmt ganz mit dem der fumaroiden Säure überein, indem sie durch einmaliges Aufkochen mit Natronlauge oder neunstündiges Kochen mit Wasser in die $\Delta^{2,6}$-Säure übergeführt wird. Jedoch ist zu bemerken, daß sie ein wenig labiler als die fumaroide Säure ist, da sie diese Umlagerung schon beim Stehen in der Kälte mit 15 proz. Natronlauge nach zwei Tagen erleidet, während die fumaroide Säure unter diesen Umständen nicht verändert wird. Gegen Silber- und

Kupfersalze verhält sie sich ebenso wie die fumaroide Säure, wobei indessen zu beachten ist, daß das dunkelgrüne und in Essigsäure schwerer lösliche Kupferoxydsalz der ersteren sich bei Anwendung von wenig Essigsäure langsamer zersetzt als das der letzteren Säure.

$\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure.

Der Beschreibung dieser Säure in der ersten Abhandlung [1]) ist noch folgendes nachzutragen. Zur Darstellung derselben eignet sich die Vorschrift von Astié am besten, nur ist dabei zu bemerken, daß das Natriumamalgam möglichst rein sein muß, da sich dasselbe sonst unter starker Wasserstoffentwickelung zersetzt und die Phtalsäure nur unvollkommen reduziert. Zur Bereitung des Amalgams wurde das Quecksilber jedesmal nach der vortrefflichen Methode von Lothar Meyer [2]) gereinigt und das in einem hessischen Tiegel dargestellte Amalgam auf Tonteller ausgegossen. Der richtige Gang der Reduktion kann daran erkannt werden, daß das Amalgam ohne erhebliche Wasserstoffentwickelung langsam zerfällt. Auf 60 g Phtalsäureanhydrid werden nur 1200 g von dem reinen Amalgam verbraucht, während Astié 1500 g vorschreibt. Die Löslichkeit der Säure ist je nach der Temperatur sehr verschieden. Bei 25° braucht sie 322 Tle., bei 10° dagegen 506 Tle. Astié gibt ohne Temperaturangabe 208 Tle. kaltes Wasser an.

Obgleich die Säure gegen wässerige Natronlauge so stabil ist, daß sie damit ohne Veränderung eingekocht werden kann, erleidet sie dennoch bei längerem Erwärmen mit sehr konzentriertem, wässerigem oder alkoholischem Kali eine Umlagerung in die $\Delta^{2,4}$-Säure, welche aber nie vollständig ist.

In der Kälte wird die Säure von Natriumamalgam nur äußerst langsam weiter reduziert, in der Wärme liefert sie, wie schon in der ersten Abhandlung, S. 183, angegeben, Δ^{2}- und Δ^{4}-Tetrahydrosäure. Behandelt man sie nach der Methode von Ossian Aschan [3]) auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom mit Natriumamalgam, so wird sie langsam reduziert unter Bildung von Δ^{2}- und von cis- und trans-Δ^{4}-Tetrahydrosäure. Aus 5 g wurden 2,3 g eines Gemisches von Δ^{2}- und trans-Δ^{4}-Säure erhalten, die Mutterlauge lieferte 0,5 g der cis-Δ^{4}-Säure, dazu mußte aber 21 Stunden unter Verbrauch von 800 g Amalgam erwärmt werden. Das Ende der Operation wurde daran erkannt, daß das Silbersalz sich beim Erwärmen kaum noch bräunte.

Die Oxydation der Säure mit Permanganat lieferte stets nur Oxalsäure und Phtalsäure. Der auffallende Umstand, daß hierbei nicht Bernsteinsäure entsteht, fand seine Erklärung durch das Verhalten dieser Säure gegen andere Oxydationsmittel. Kocht man die Säure nämlich mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung, so wird eine reichliche

---

[1]) Lieb. Ann. **258**, 187. — [2]) Ber. **12**, 437. — [3]) Ber. **24**, 1864.

Menge Benzoesäure gebildet. Läßt man die fein verteilte und in verdünnter Schwefelsäure suspendierte Säure in der Kälte mit frisch gefälltem Braunstein stehen, so findet unter allmählicher Kohlensäureentwickelung ebenfalls die Bildung von Benzoesäure statt. Die Oxydation hat sich also in diesen Fällen zuerst auf die Wasserstoffatome der beiden Methylengruppen erstreckt, wonach es nicht mehr auffallend ist, daß bei der Oxydation mit Permanganat diese Methylengruppen gleichzeitig mit den doppelten Bindungen angegriffen werden.

Anhydrid der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure.

Die Säure liefert beim Kochen mit Acetylchlorid ein schönes Anhydrid. Wenn diese Tatsache in der ersten Abhandlung[1]) nicht erkannt wurde, so lag dies daran, daß ich das Acetylchlorid damals in der Wärme verjagte, wodurch eine Verharzung herbeigeführt wird. Zur Darstellung des Anhydrids kocht man die fein verteilte Säure mit der sechsfachen Menge Acetylchlorid, bis alles gelöst ist und dann noch weitere zwei Stunden, weil die Säure sich anfangs ohne Veränderung löst und erst allmählich in das Anhydrid übergeht. Die Lösung wird dann in flachen Schalen im Vakuum über Natronkalk und Schwefelsäure verdunstet. Das Anhydrid kristallisiert dabei in großen, rhombischen Tafeln oder Prismen, die in Äther schwer, in Chloroform leicht löslich sind. Zur Reinigung filtriert man die Chloroformlösung und läßt sie über Paraffin und Schwefelsäure verdunsten. Die Kristalle, welche denselben Habitus besitzen, wie oben beschrieben, schmelzen bei 83 bis 84^0 und lösen sich sehr leicht in heißem Wasser unter Rückbildung der reinen $\Delta^{2,6}$-Säure. Von kohlensaurem Natron wird das Anhydrid sehr leicht mit orangeroter Farbe gelöst. Bringt man Lackmuspapier dazu, so wird es gebleicht, die blaue Farbe kehrt aber nach kurzem wieder. Diese Erscheinung, welche auf einer Reduktion des Lackmusfarbstoffes beruht, läßt sich am besten beobachten, wenn man eine stark mit Wasser verdünnte Lackmustinktur mit einigen Tropfen Sodalösung versetzt und einige Körnchen des Anhydrids einträgt. Die blaue Farbe verschwindet beim Umschütteln, kehrt aber wieder, wenn alles gelöst ist. Da dieses eigentümliche Verhalten der Säure weder im freien Zustande noch auch in alkalischer Lösung zukommt, rührt es von der Einwirkung des Anhydridringes her. Beim Ansäuern der Lösung des Anhydrids in Soda scheidet sich viel Harz ab. Ebenso verharzt das Anhydrid sehr leicht schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade, indem zugleich Phtalsäureanhydrid sublimiert. Bei 150^0 und in einer Kohlensäureatmosphäre findet derselbe Vorgang statt.

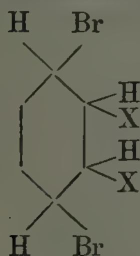
Beim Erhitzen des Anhydrids auf dem Wasserbade verharzt es großenteils unter gleichzeitiger Bildung von Phtalsäureanhydrid. Bei 150^0 sublimiert Phtalsäureanhydrid, während ein beträchtlicher Teil in

[1]) Lieb. Ann. **258**, 196.

eine gelbe, harzige Masse verwandelt wird. Eine Umlagerung der doppelten Bindungen konnte hierbei trotz vieler Bemühungen nicht konstatiert werden. Die eben beschriebene Rückbildung der Phtalsäure aus der $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure erinnert sehr an das Verhalten des Äthers der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure, welcher ebenfalls schon auf dem Wasserbade durch den Sauerstoff der Luft zu Terephtalsäureäther oxydiert wird.

Dihydrobromid der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure.

Die Addition von Bromwasserstoff an die Hydroterephtalsäuren, welche eine doppelte Bindung in der α,β-Stellung enthalten, erfolgt immer so, daß das Bromatom in die β-Stellung tritt. Da nun die $\Delta^{2,6}$-Säure zwei doppelte Bindungen in der α,β-Stellung enthält, ist auch anzunehmen, daß die beiden Bromatome in dem, l. c., p. 171, beschriebenen Dihydrobromid die β-Plätze einnehmen, wonach dasselbe als 2,6-Dibromtranshexahydrophtalsäure zu bezeichnen wäre.



Da die gebromte Säure mit Natriumamalgam die trans-Hexahydrosäure liefert, ist sie nämlich als ein Derivat der letzteren anzusehen. Die geometrische Stellung der Bromatome bleibt dagegen unbestimmt, da sich von der trans-Hexahydrosäure drei geometrisch isomere 2,6-Dibromsubstitutionsprodukte ableiten. Die Ausbeute an kristallisiertem Dihydrobromid betrug nur 41 Proz., während der Rest eine ölige Säure bildete, die wahrscheinlich aus einem Gemisch geometrisch isomerer 2,6-Dibromtranshexahydrosäuren bestand, da daraus mit Natriumamalgam ebenfalls trans-Hexahydrosäure erhalten wurde. Das Anhydrid der Säure wurde durch Erwärmen mit Chloracetyl und Verdunstenlassen des letzteren als Kristallmasse erhalten, die beim Umkristallisieren aus heißem Chloroform schon bei 157° schmelzende Tafeln lieferte.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dieser Säure erfolgt leicht, aber in verschiedenem Sinne, je nachdem man Silber oder alkoholisches Kali anwendet. Erwärmt man das durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat erhaltene und gut ausgewaschene Silbersalz mit Wasser acht Minuten auf dem Wasserbade, so färbt sich die Masse schokoladebraun, während der Geruch nach Bromoform auftritt. Das Filtrat wird mit Salzsäure von Silber befreit und liefert beim Extrahieren mit Äther eine ziemlich schwer lösliche Säure, welche nach dem Behandeln mit Tierkohle in den Formen der $\Delta^{2,6}$-Säure kristallisierte, mit Kupferacetat

den charakteristischen grünen Niederschlag gab und den Schmelzpunkt 215° zeigte. Es kann also nicht zweifelhaft sein, daß die Bromwasserstoffabspaltung wieder zu der ursprünglichen Säure — der $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure — zurückgeführt hat. Durch alkoholisches Kali wird dagegen das Dihydrobromid in die stellungsisomere $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure verwandelt.

$\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure.

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man am besten folgendermaßen. 20 g Dihydrobromid werden mit einer 4 Mol. Kali enthaltenden methylalkoholischen Kalilauge von der Konzentration 1 : 2 $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Die Flüssigkeit wird darauf mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf behandelt, bis der Alkohol abdestilliert und die nicht unbeträchtliche Menge von nebenher entstandenen flüchtigen Säuren — wahrscheinlich Hydrobenzoesäuren — abgetrieben ist. Die noch stärker angesäuerte und von abgeschiedenem Kaliumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit wird nun mit Kochsalz ausgesalzen, wobei die neue Säure sich in weißen Flocken abscheidet, die durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 30 Proz. des angewendeten Hydrobromids. Zur vollständigen Reinigung führt man die Säure am besten in das Anhydrid über. Zu diesem Zwecke übergießt man die fein gepulverte Säure mit Essigsäureanhydrid und läßt 12 Stunden, oder so lange bis Lösung eingetreten ist, stehen. Beim Verdunsten des Essigsäureanhydrids über Natronkalk bei gewöhnlicher Temperatur und im Vakuum hinterbleibt eine etwas schmierige Kristallmasse, die auf Tonscherben gestrichen und der Wirkung einer Benzolatmosphäre ausgesetzt wird, bis sie körnig geworden. Durch Auflösen in Chloroform und Verdunstenlassen über Paraffin erhält man das Anhydrid in schönen, farblosen Würfeln, die bei 102 bis 104° schmelzen. Das Anhydrid schmilzt beim Erwärmen mit Wasser und löst sich leicht darin auf unter Rückbildung der ursprünglichen Säure, welche beim Abkühlen in kurzen, rosettenförmig gruppierten Prismen vom Schmelzpunkt 179 bis 180° auskristallisiert. Die nicht durch Darstellung des Anhydrids gereinigte Säure kristallisiert in Warzen, welche durch häufiges Umkristallisieren aus Wasser auch in diese Formen übergeführt werden können.

Das Anhydrid löst sich in kalter Sodalösung farblos, bleicht aber dabei Lackmustinktur wie das Anhydrid der $\Delta^{2,6}$-Säure. Die $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure ist in Wasser viel leichter löslich als die $\Delta^{2,6}$-Säure und zeigt die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden.

Sie kann ferner von dieser Säure leicht durch ihr Verhalten gegen Kupferacetat unterschieden werden, da eine nicht zu konzentrierte Lösung derselben beim Erwärmen ein weißes, amorphes Salz ausscheidet, welches sich beim Erkalten wieder löst, was bei dem tiefgrünen Kupfersalz der $\Delta^{2,6}$-Säure nicht der Fall ist.

Gegen Oxydationsmittel verhalten sich dagegen beide Säuren völlig gleich. Permanganat wird durch die in Soda gelöste Säure sofort entfärbt, als Produkt der Oxydation konnte nur Oxalsäure neben etwas Phtalsäure nachgewiesen werden. Mit Silbernitrat und wenig Ammoniak versetzt, liefert sie einen weißen Niederschlag, der sich beim Erhitzen ebenso bräunt, wie der der $\Delta^{2,6}$-Säure. Mit verdünnter Schwefelsäure und gefälltem Braunstein in der Kälte behandelt, liefert sie ebenfalls unter Kohlensäureentwickelung nur Benzoesäure, und dieselbe Zersetzung erleidet sie beim Kochen mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung.

Die $\Delta^{2,4}$- nimmt ebenso wie die $\Delta^{2,6}$-Säure 2 Mol. Bromwasserstoff auf. 2 g Säure wurden mit 20 ccm bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig 10 Stunden auf 100° erwärmt. Der Röhreninhalt wurde darauf zur Hälfte mit calcinierter Soda neutralisiert, mit Äther extrahiert, und der mit Wasser gewaschene Äther in einer Schale verdunstet. Es scheidet sich dabei ein weißes Pulver ab, das sich beim Anrühren mit Wasser und Stehen stark vermehrt. Nach dem Waschen mit Wasser bildet es ein weißes, gegen Permanganat sehr beständiges Pulver vom Schmelzpunkt 189 bis 190°, das durch Umkristallisieren aus Äther in rhombische Blättchen verwandelt wird. Da Natriumamalgam die Substanz zu trans-Hexahydrosäure reduziert, liegt hier ein Substitutionsprodukt dieser Säure vor, in welchem die Bromatome nicht in der Orthostellung stehen. Es kommt ihm also die Bezeichnung 2,4-Dibromtranshexahydrophtalsäure zu. Weitere Versuche wurden mit diesem Körper nicht angestellt.

Auffallenderweise entsteht die $\Delta^{2,4}$-Säure auch durch Erwärmen der $\Delta^{2,6}$-Säure mit konzentriertem wässerigem oder alkoholischem Kali oder Natron. Betrachtet man die Formeln dieser beiden Säuren:



so ergibt sich, daß dabei eine Wanderung der doppelten Bindung in dem umgekehrten Sinne stattfindet, wie es gewöhnlich der Fall ist, indem sie sich von dem Carboxyl entfernt. Man wird wohl nicht fehl gehen, wenn man annimmt, daß das konzentrierte Alkali die doppelten Bindungen überhaupt beweglicher macht und eine derselben in die $\beta\gamma$-Stellung treibt, aus der sie dann zum Teil unter Rückbildung der $\Delta^{2,6}$-Säure wieder zum Carboxyl zurückkehrt, zum Teil in die ebenfalls beständige $\gamma\delta$-Stellung, wobei eine anziehende Wirkung der einen doppelten Bindung auf die andere mit von Einfluß sein könnte. Die Reaktion verläuft in Übereinstimmung hiermit nie vollständig und vollzieht sich auch ebenso im umgekehrten Sinne, da die $\Delta^{2,4}$-Säure beim Einkochen mit Natronlauge $\Delta^{2,6}$-Säure erzeugt. Es liegt hier also ein

Fall des Pendelns einer doppelten Bindung zwischen zwei stabilen Stellungen vor, ähnlich wie die Citraconsäure nach einer Beobachtung von Alfred Delisle[1]) beim Erwärmen mit konzentrierter Natronlauge zum Teil in Mesaconsäure übergeht, welche andererseits unter denselben Bedingungen teilweise Citraconsäure zurückbildet.

Da man auf diesem Wege immer nur geringe Mengen der $\Delta^{2,6}$-Säure in die $\Delta^{2,4}$-Säure überführen kann, sei daher auch nur einer von den vielen in dieser Richtung angestellten Versuchen mitgeteilt. 5 g $\Delta^{2,6}$-Säure wurden mit 10 g festem Kali und 5 g Wasser $4^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, und die Masse nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert. Die so erhaltene Säure wurde mit Chloracetyl in der Kälte behandelt, wobei sich das meiste löste. Das über Natronkalk verdunstete Filtrat lieferte eine schmierige Kristallmasse, die nach dem Waschen mit Benzol den Schmelzpunkt 105° zeigte. Beim Auflösen in Wasser wurde eine in Warzen kristallisierende Säure erhalten, welche durch Behandlung mit Natriumamalgam in die weiter unten beschriebene cis-Δ^4-Tetrahydrosäure überging und somit als $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure charakterisiert ist.

Der Beweis, daß die durch Behandlung des Dihydrobromids der $\Delta^{2,6}$-Säure mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Säure die doppelten Bindungen in der $\Delta^{2,4}$-Stellung enthält, kann auf zwei Wegen geführt werden, nämlich durch Reduktion derselben zur cis-Δ^4-Tetrahydrosäure und durch Umlagerung des Anhydrids in das Anhydrid der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure.

cis-Δ^4-Tetrahydrophtalsäure.

Versetzt man eine mit Soda neutralisierte Lösung der $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure mit Natriumamalgam, so zerfließt letzteres sehr schnell ohne die geringste Wasserstoffentwickelung. Zweckmäßig operiert man im Kohlensäurestrom unter Eiskühlung, weil das gebildete Produkt Erwärmen mit Alkali nicht verträgt. Wenn das Amalgam nicht mehr sichtlich angegriffen wird und das Silbersalz sich beim Kochen mit Wasser nicht mehr bräunt, ist die Reduktion beendet, welche bei Anwendung von 1 g Säure und 20 g Amalgam circa zwei Stunden in Anspruch nimmt. Die mit Äther extrahierte und unter Anwendung von Tierkohle aus Wasser umkristallisierte Säure wird in großen, gut ausgebildeten Prismen erhalten, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. 1 Tl. der Säure löst sich bei 6° C in 108,1 Tln. Wasser, während für die trans-Δ^4-Säure bei 6° C 690 Tle. Wasser zur Lösung erforderlich sind. Sie schmilzt bei 174° und liefert, mit Essigsäureanhydrid aufgekocht, nach dem Verdunsten des letzteren über Natronkalk ein Öl, welches zum Zwecke der Reinigung in ätherischer Lösung mit einer konzentrierten, wässerigen Lösung von Kaliumcarbonat geschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten

---

[1]) Ber. 24, 3620.

des Äthers hinterblieb das Anhydrid in schönen, quadratischen Tafeln vom Schmelzpunkt 58 bis 59°, welches beim Kochen mit Wasser die ursprüngliche Säure regenerierte. Diese Säure hat sich als identisch mit der in der ersten Abhandlung[1]) als Δ^3-Tetrahydrosäure beschriebenen erwiesen, welche durch Erhitzen des Anhydrids der trans-Δ^4-Tetrahydrosäure erhalten worden war. Zur Darstellung der Säure auf dem letzteren Wege verfährt man zweckmäßiger so, daß man die trans-Δ^4-Tetrahydrosäure mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid $^1/_4$ Stunde lang kocht und dann das letztere in der Wärme verjagt. Das entstandene Öl wird in heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gelöst und liefert dann nach dem Erkalten die schon erwähnten schönen Kristalle, welche sich in jeder Beziehung identisch mit dem Reduktionsprodukt der $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure zeigten. Die Säure wird, wie l. c. angegeben, durch Kochen mit Natronlauge in ein Gemenge von trans-Δ^4- und Δ^2-Tetrahydrosäure umgelagert, woraus ich damals den Schluß zog, daß sie die doppelte Bindung in der labilen Δ^3-Stellung enthielte. Für die Erklärung dieser Umlagerung war nötig, anzunehmen, daß die doppelte Bindung bei der hohen Temperatur aus der Δ^4- in die Δ^3-Stellung wandert, wofür in der Wanderung der doppelten Bindung aus der Δ^2- in die Δ^1-Stellung beim Erhitzen des Anhydrids der Δ^2-Tetrahydrosäure ein Analogon angeführt werden konnte. Ein genaueres Studium hat aber, wie in dem theoretischen Teil dargelegt worden, zu der Überzeugung geführt, daß eine solche Wanderung nicht eintritt. Die Tatsachen, auf welche sich diese Beweisführung stützt, sind folgende:

1. Kocht man $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure mit 4 proz. Natronlauge 15 Sekunden, so wird sie in $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure umgelagert. Die cis-Δ^4-Tetrahydrosäure erfordert eine viel stärkere Natronlauge und längeres Kochen zur Umlagerung.

2. Die cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure wird schon in der Kälte von Natronlauge umgelagert, was bei der trans-Form nicht der Fall ist. Es kann daher auch nicht auffallen, daß die cis-Δ^4-Tetrahydrosäure gegen Alkalien viel unbeständiger ist als die trans-Form.

$\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure.

Zur Darstellung dieser Säure erhitzt man die $\Delta^{2,4}$-Säure mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid sechs Minuten bis zum Kochen und läßt das Lösungsmittel im Vakuum über Natronkalk und Schwefelsäure verdunsten. Die so erhaltene blättrige Kristallmasse wird auf einem mit Platinkonus versehenen Trichter mit einigen Tropfen Benzol angefeuchtet, abgesaugt und dies so oft wiederholt, bis sie farblos geworden ist. Das Anhydrid wird darauf in so viel heißem Wasser gelöst, daß sich beim Abkühlen nichts ausscheidet, mit Tierkohle aufgekocht und filtriert. Bei dem Verdunsten des Wassers über Schwefelsäure

---

[1]) Lieb. Ann. **258**, 212.

scheidet sich die Säure in schönen, großen, flächenreichen Kristallen aus, die kein Kristallwasser enthalten. Die Säure schmilzt bei 153°, bei längerem Erwärmen auf 100° beginnt indessen schon die Anhydridbildung. Ebenso wird beim Konzentrieren einer wässerigen Lösung in der Wärme aus der Flüssigkeit das Anhydrid in Form von perlmutterglänzenden Blättchen abgeschieden. Dagegen gelingt die Überführung der Säure in das Anhydrid auf dem Wasserbade nicht vollständig wie bei der Δ^1-Tetrahydrosäure, was ohne Zweifel dem höheren Schmelzpunkte des Anhydrids, sowie der größeren Kristallisationsfähigkeit der Säure zuzuschreiben ist. Die Säure ist bei 6° in 59,7 Tln. Wasser löslich, beim Schmelzen oder beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird sie sofort in das Anhydrid verwandelt, welches sich durch eine große Kristallisationskraft und Beständigkeit auszeichnet. Dasselbe stellt glänzende Blättchen dar, die bei 134 bis 135° schmelzen und außerordentlich leicht wie Benzoesäure in der Wärme in federförmigen, voluminösen Blättchen sublimieren, ein Verhalten, welches keine andere der bekannten Hydrophtalsäuren zeigt. Das Anhydrid bleicht Lackmustinktur nicht. Die Säure gibt wie die cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure ein in Essigsäure sehr schwer lösliches Bleisalz, mit Kupferacetat ein grünes, ebenfalls in Essigsäure schwer lösliches Salz. Das Silbersalz ist auffallenderweise beim Kochen mit Wasser ganz beständig und kann sogar durch Wegkochen des Ammoniaks aus der ammoniakalischen Lösung in konzentrisch gruppierten Blättchen kristallisiert erhalten werden, während alle anderen Dihydrosäuren Silber mit Leichtigkeit reduzieren. Von Natriumamalgam wird die Säure auch bei gelindem Erwärmen nicht reduziert. Permanganat wird fast sofort entfärbt. Behandelt man sie mit gefälltem Braunstein und verdünnter Schwefelsäure in gelinder Wärme, so wird ohne Kohlensäureentwickelung Phtalsäure gebildet. Ebenso liefert sie, mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium gekocht, nur Phtalsäure.

Kocht man die Säure mit 10 proz. Natronlauge eine halbe Stunde, so erhält man eine in Warzen kristallisierende Säure, welche ein Gemenge von $\Delta^{2,6}$- und $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure ist. Dasselbe konnte zwar nicht direkt getrennt werden, der Beweis für die Anwesenheit der $\Delta^{2,4}$-Säure war aber leicht zu führen, da die Säure von Natriumamalgam teilweise reduziert wird unter Bildung der cis-Δ^4-Tetrahydrosäure, die durch Behandlung des trockenen Säuregemisches mit Äther isoliert werden konnte. Die $\Delta^{2,6}$-Säure wurde durch das Kupfersalz erkannt.

Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß die Versuche, die zwölfte $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure darzustellen, nicht zum Ziele geführt haben. Es war denkbar, daß sich das Anhydrid der $\Delta^{2,6}$-Säure beim Erhitzen durch ein Verschieben der doppelten Bindungen in das Anhydrid der $\Delta^{1,3}$-Säure verwandeln würde. Bei den unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Versuchen wurde indessen nur Phtalsäure neben harzigen Substanzen erhalten.

Ferner liegt der Gedanke nahe, aus dem gebromten Anhydrid der Δ^1-Tetrahydrosäure durch Bromwasserstoffabspaltung die gesuchte Säure zu erhalten. Ein solches kann aus dem Dihydrobromid der $\Delta^{2,6}$-Säure durch Erhitzen dargestellt werden, wie vorläufige Versuche zeigten. Ob aber Bromwasserstoffabspaltung ohne eine Umlagerung der in der Stellung Δ^1 befindlichen doppelten Bindung möglich ist, erscheint bei der Festigkeit der Bindung des Bromatoms und der Labilität der Δ^1-Bindung so unwahrscheinlich, daß die weitere Verfolgung des Gegenstandes aufgegeben wurde.

Zum Schlusse sage ich Herrn Dr. Stolz, welcher mich bei der ersten Arbeit über Hydrophtalsäuren, und Herrn Dr. Rupe, der mich bei der vorliegenden unterstützt hat, für ihre unermüdliche und treue Hilfe meinen besten Dank.

---

207. Chinit, der einfachste Zucker aus der Inositgruppe.

(München; Ber. 25, 1037 [1892].)

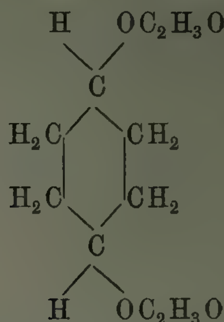
Seitdem Maquenne nachgewiesen hat, daß der Inosit ein sechsfach hydroxyliertes Hexamethylen ist, war zu erwarten, daß auch die sauerstoffärmeren Hydroxylderivate des Hexamethylens zuckerartige Eigenschaften besitzen würden. Ein Weg, zu einem solchen Körper zu gelangen, bot sich in der Reduktion des von Herrmann entdeckten p-Diketohexamethylens dar.

In einer im Jahre 1889 mit Noyes veröffentlichten Abhandlung [1]) habe ich eine bessere Methode zur Darstellung des Diketons beschrieben und eine Fortsetzung der Untersuchung angekündigt. Damals versuchte ich schon durch Reduktion des Diketons mit Natriumamalgam das Glykol des Hexamethylens zu erhalten, bekam aber immer nur gummiartige Substanzen, welche offenbar einer gleichzeitig verlaufenden Kondensation ihren Ursprung verdanken. Dieser Umstand, verbunden mit der Mühseligkeit der a. a. O. beschriebenen Darstellungsmethode des Diketons, hat die Lösung der Aufgabe verzögert. Beide Schwierigkeiten sind jetzt aber gehoben. Man kann das Diketon hundertgrammweise und in fast quantitativer Ausbeute direkt aus dem Succinylobernsteinsäureäther durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten und dasselbe verhältnismäßig leicht mit Natriumamalgam zu dem Glykol des Hexamethylens reduzieren. Nur darf die Flüssigkeit dabei nie alkalisch werden. Um dies zu verhindern, wird gleich von vornherein Natriumdicarbonat hinzugefügt, und während des Eintragens des Natriumamalgams, das anfangs in kleinen Portionen hinzugesetzt wird, ein starker Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet. Bei Anwendung von 5 g Keton und 260 g 3proz. Natriumamalgam ist die

---

[1]) Ber. 22, 2168.

Reduktion in circa 7 Stunden beendigt. Aus dem so erhaltenen Glykol, welches dem Anschein nach in den zwei möglichen geometrischen Formen auftritt, kann der schwerer lösliche Teil leicht durch Umwandlung in das prächtig kristallisierende und bei 105 bis 106° schmelzende Diacetylderivat $C_{10}H_{16}O_4$



und Verseifung des letzteren mit Barytwasser im reinen Zustande erhalten werden. Dieses Glykol, welches demnach als cistrans-para-Dioxyhexamethylen zu bezeichnen wäre, hat ganz das Aussehen und das Verhalten eines Zuckers der Mannitgruppe. Die Lösung ist in der Kälte gegen Permanganat beständig, während die des Ketons sofort oxydiert wird, und reduziert Fehlingsche Lösung auch beim Erwärmen nicht. Es schmeckt im festen Zustande anfangs süß, dann bitter. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Aus letzterem kristallisiert es beim Verdunsten in Krusten aus. Beim Erhitzen schmilzt es bei 143 bis 145°, sublimiert und destilliert ohne Zersetzung. Seiner Entstehung nach ist es ein Hexahydro-hydrochinon und liefert in der Tat auch beim Erwärmen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Chinon. Da es ferner zuckerartige Eigenschaften besitzt und der einfachste Repräsentant der Inositgruppe ist, so dürfte der Name Chinit passend erscheinen.

In der Benzolgruppe existiert meines Wissens noch kein synthetisch dargestellter Körper aus dieser Gruppe, denn die Phenose von Carius ist, nach den Eigenschaften zu urteilen, kein Hexaoxyhexamethylen oder wenigstens ein stark verunreinigtes. In der Naphtalinreihe sind dagegen hierher gehörige Derivate des Tetrahydronaphtalins von Grimaux, Neuhof und Bamberger und Lodter beschrieben worden.

Das Phloroglucin, welches nach meinen Untersuchungen als ein Triketohexamethylen betrachtet werden kann, wird ebenfalls, aber langsamer, von Natriumamalgam reduziert. Die betreffenden Versuche sind noch nicht beendet, indessen steht zu erwarten, daß hierbei ein symmetrisches Trioxyhexamethylen erhalten werden wird. Ebenso ist es nicht unmöglich, daß die Synthese des Quercits und ähnlicher Zuckerarten auf diesem Wege bewerkstelligt werden kann.

Die Entdeckung des Chinits eröffnet den Weg zur Darstellung vieler Hydrobenzolverbindungen, welche noch unbekannt sind. Erwärmt

man denselben mit konzentrierter Brom- oder Jodwasserstoffsäure, so bilden sich kristallisierende Bromide und Jodide, welche beim Behandeln mit alkoholischem Kali einen eigentümlich riechenden Kohlenwasserstoff liefern, der nichts anderes als Dihydrobenzol sein kann, ebenso tritt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein besonderer, an Terpentinöl erinnernder Geruch auf. Durch Reduktion der Halogenverbindungen wird man unzweifelhaft zum Hexamethylen gelangen. Das Chlorhydrin oder das bei der Reduktion als intermediäres Produkt sich bildende Oxyketon wird ebenso unzweifelhaft zu dem Alkohol und dem Keton des Hexamethylens führen, welche dem Menthol und Menthon entsprechen. Auch das dem Menthen zugrunde liegende Tetrahydrobenzol ist auf diesem Wege erreichbar.

Besonderes Interesse verdienen wegen ihrer Beziehungen zu den Terpenen die in der Parastellung alkylierten Chinite. Der Weg zu diesen Verbindungen ist unschwer zu finden. Man braucht nur aus dem Brenzweinsäureäther den Dimethylsuccinylobernsteinsäureäther darzustellen, um mit Sicherheit zu dem Dimethylchinit zu gelangen. Ein Gemisch von Methyl- und Isopropylbernsteinsäureäther wird vermutlich einen Methylisopropylsuccinylobernsteinsäureäther und damit den Methylisopropylchinit liefern, der zu dem Dihydrocymol führen muß.

Von Derivaten dieser Gruppe habe ich ferner noch das Nitril der Dihydroterephtalsäure aus dem Additionsprodukt von Blausäure und Diketon dargestellt, welches mit alkoholischem Kali in Blausäure und Benzonitril zerfällt, analog der von Wallach beobachteten Zersetzung des Pinylamins in Ammoniak und Cymol.

Ferner habe ich noch eine Reihe von Untersuchungen begonnen, welche, wie ich hoffe, gestatten werden, alle denkbaren in der Parastellung alkylierten Dihydrobenzole darzustellen. Behandelt man nämlich Terephtalsäurechlorid mit Natriummalonsäureäther, so erhält man mit Leichtigkeit das Methylketon der Terephtalsäure, welches zu p-Diäthylbenzol reduzierbar sein muß. Verfährt man nun in derselben Weise mit den von mir dargestellten fünf isomeren Dihydroterephtalsäuren, so wird man vermutlich die fünf möglichen Paradiäthyldihydrobenzole erhalten, deren Kenntnis für die Lehre von den Terpenen von Wichtigkeit sein dürfte.

Endlich habe ich in bezug auf meine Arbeiten über die hydrierten Benzolcarbonsäuren zu bemerken, daß Herr Villiger auf meine Veranlassung die Reduktionsprodukte der Isophtalsäure untersucht und gefunden hat, daß die Hexahydroisophtalsäure identisch mit der von Perkin[1]) durch Einwirkung von Methylenjodid auf die Natriumverbindung des Pentantetracarbonsäureäthers erhaltenen Säure ist. Hierdurch finden die schönen synthetischen Untersuchungen des Letzteren eine glänzende Bestätigung.

---

[1]) Joun. of the chem. soc. **1891**, 798.

Durch diese vorläufige Mitteilung über die von mir mit Unterstützung des Herrn Dr. Rupe in Angriff genommenen Untersuchungsgebiete möchte ich mir das Recht der ungestörten weiteren Bearbeitung derselben wahren.

---

208. Synthese des Dihydrobenzols.

(München; Ber. 25, 1840 [1892].)

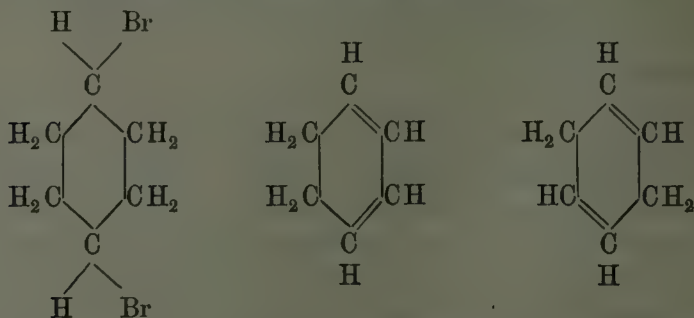
In der vorläufigen Mitteilung über Chinit [1]) habe ich die Erwartung ausgesprochen, daß man von diesem Körper leicht zum Dihydrobenzol gelangen würde. Dies ist nun auch wirklich der Fall.

Bei der Reduktion des para-Diketohexamethylens erhält man den Chinit in der cis- und in der trans-Form [2]). Beide Isomeren kristallisieren und geben auch sehr schön kristallisierende Diacetate. Aus jedem der beiden Chinite erhält man mit Bromwasserstoff ein Gemenge von cis- und trans-para-Dibromhexamethylen, letzteres in schönen Kristallen.

Jedes der beiden Dibromhexamethylene liefert beim Erhitzen mit Chinolin Dihydrobenzol. Andere Mittel zur Abspaltung von Bromwasserstoff, wie alkoholisches Kali, essigsaures Kali und Eisessig, sowie Anilin, erwiesen sich als unbrauchbar.

Dihydrobenzol.

Das Dihydrobenzol ist eine benzolähnliche Flüssigkeit von eigentümlichem, durchdringendem Geruch. Im feuchten Zustande siedet es bei 81,5°. Ob der Siedepunkt des ganz reinen und trockenen Präparates höher oder niedriger als der bei 80,5° liegende Siedepunkt des Benzols ist, bleibt dahingestellt. Ebenso bleibt dahingestellt, ob das in beschriebener Weise gebildete Dihydrobenzol ein einheitliches Individuum ist, da die Theorie die Möglichkeit der Bildung zweier isomeren Dihydrobenzole aus dem para-Dibromhexamethylen andeutet.



---

[1]) Ber. 25, 1037. — [2]) Die höher schmelzenden Isomeren bezeichne ich mit „trans", ohne beweisen zu können, daß ihnen die entsprechende geometrische Konfiguration zukommt.

Die Dämpfe des außerordentlich flüchtigen Dihydrobenzols bräunen schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort einen mit Permanganat getränkten Papierstreifen. Es verbindet sich unter denselben Bedingungen wie das Dipenten mit Bromwasserstoff zu einem gesättigten Hydrobromid und liefert ebenso mit Brom ein prachtvoll kristallisierendes Tetrabromid, welches durch Eisessig und Zinkstaub unter starker Erwärmung in Dihydrobenzol zurückgeführt wird. Alkoholische Schwefelsäure färbt sich damit unter Bildung eines öligen Kondensationsproduktes intensiv blau. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit roter Farbe unter Verharzung.

Alle diese Eigenschaften machen es höchst wahrscheinlich, daß das Dihydrobenzol der einfachste Repräsentant derjenigen Gruppe von Terpenen ist, zu welchen das Citronenöl gehört, und es bleibt jetzt zur Synthese dieser Klasse von Terpenen nur noch übrig, die Methyl- und die Isopropylgruppe in das Dihydrobenzol einzuführen. Versuche in dieser Richtung sind im Gange. Zum Schlusse gebe ich eine Zusammenstellung der Eigenschaften der besprochenen Verbindungen, bemerke aber dabei, daß die Zahlen, namentlich für die schwer zu reinigenden cis-Verbindungen, nicht als endgültig festgestellt zu betrachten sind.

	Trans		Cis	
	Schmp.	Sdp.	Schmp.	Sdp.
Chinit	142—144	—	89—90	—
Diacetat des Chinits	105—106	244	31,5	244
Dibromhexamethylen	113—114	—	ölig	—

Ferner:

	Schmp.	Sdp.	
Dihydrobenzol	—	81,5	feucht
Tetrabromid desselben	180—182	—	—

Herr Dr. Rupe hat mich auch bei dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt.

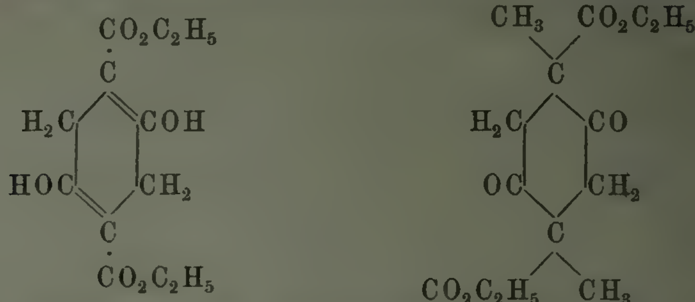
209. Synthese des Dihydro-p-xylols.

(München; Ber. 25, 2122 [1892].)

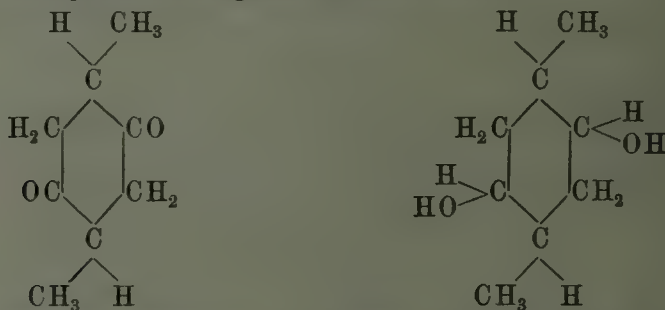
In der Mitteilung „über die Synthese des Dihydrobenzols“ [1]) habe ich Versuche angekündigt, welche den Zweck haben, zwei Alkylgruppen in der Parastellung in das Diketohexamethylen einzuführen. Dieselben haben nun den gewünschten Erfolg gehabt.

[1]) Ber. 25, 1840.

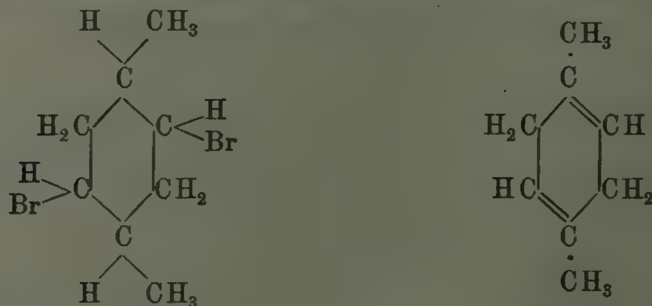
Behandelt man die Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäureäthers mit Jodmethyl, so erhält man ein in verdünnten Alkalien unlösliches Öl, welches bei 14 mm Druck bei circa 192° siedet. Das Destillat scheidet beim Erkalten farblose, bei 72,5° schmelzende Kristalle ab, welche die Zusammensetzung eines Dimethyl-succinylobernsteinsäureäthers besitzen. Da dieser Körper mit Phenylhydrazin sehr leicht ein farbloses, bei 207° schmelzendes Hydrazon liefert, ist er als der Äther einer Dimethyl-diketo-hexamethylendicarbonsäure zu betrachten.



Nach Analogie mit dem Succinylobernsteinsäureäther liefert das methylierte Derivat beim Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure das sehr schön in langen Nadeln kristallisierende und bei 93° schmelzende Dimethyl-diketo-hexamethylen, welches durch Reduktion in den sirupförmigen Dimethylchinit übergeführt werden kann:



Das letzterem entsprechende Dibromid liefert endlich beim Erwärmen mit Chinolin Dihydro-p-xylol. Ich glaube, aber ohne streng beweisen zu können, daß den beiden doppelten Bindungen in diesem Kohlenwasserstoff die Stellung $\Delta^{1,4}$ zukommt. Die Entstehung des Dihydroxylols wäre demnach folgendermaßen zu erklären:



Dihydro-p-xylol siedet bei circa 133 bis 134° (720 mm Druck) und riecht terpentin-, nicht lauchartig wie das Dihydrobenzol. Es ist sehr veränderlich. Permanganat wird sofort gebräunt. Bromwasserstoff gibt sofort ein kristallisierendes Additionsprodukt. Brom in Chloroformlösung wird sofort entfärbt, aber unter ziemlich reichlicher Bromwasserstoffentwickelung. Das Produkt scheidet nach einiger Zeit Kristalle ab. Mit alkoholischer Schwefelsäure färbt es sich gelbrot, nicht blau wie das Dihydrobenzol. Ein kristallisierendes Nitrosit konnte nicht erhalten werden.

Die angeführten Eigenschaften gestatten noch nicht zu entscheiden, ob dieses Hydroxylol einem der bekannten Terpene entspricht. Jedenfalls verhält es sich aber wie ein Terpen, und es ist damit die Frage nach der Synthese der Terpene der Limonenreihe als gelöst zu betrachten.

Die Darstellung von Terpenen, die sich vom Cymol ableiten, kann durch Einführung von Methyl und Isopropyl in den Succinylobernsteinsäureäther erfolgen, da letztere Gruppe, wenn auch etwas schwieriger als das Methyl, in entsprechender Weise in den Äther eintritt.

Ferner bin ich mit Versuchen beschäftigt, Äthylenbromid und Methylenjodid auf die Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäureäthers einwirken zu lassen. Gelingt es hierdurch, eine Brücke von einem oder zwei Kohlenstoffatomen zwischen zwei Parakohlenstoffatomen zu schlagen, so wird man zu Substanzen von ganz besonderem Interesse gelangen.

Schließlich sei bemerkt, daß das Cantharen wahrscheinlich das entsprechende Derivat des Orthoxylols ist.

Herr Dr. Rupe hat mir auch bei dieser Arbeit auf das eifrigste geholfen.

---

210. Über die hydrierten Derivate des Benzols.

(München; Ber. 26, 229 [1893].)

Vor kurzem habe ich mitgeteilt, daß der Succinylobernsteinäther durch verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von p-Diketohexamethylen (1,4-Cyklohexandion nach der neuen Nomenklatur) glatt verseift wird [1]). Dieses Diketon liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam den Chinit (p-Glykol des Hexamethylens, Cyklohexandiol), von dem ich sagte, daß er aller Wahrscheinlichkeit nach den Ausgangspunkt für die Darstellung aller einfachen hydrierten Derivate des Benzols bilden würde. Die folgende Mitteilung wird zeigen, daß dies wirklich der Fall ist.

---

[1]) Ber. 25, 1037.

Hexahydrobenzol (Cyklohexan).

Behandelt man Chinit mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure, so erhält man ein Dijodid, das bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig leicht Hexahydrobenzol als ein sehr flüchtiges, nach Petroleum riechendes Öl liefert, welches ohne Einwirkung auf Permanganat ist.

Jodhydrin des Chinits (Jodcyklohexanol).

Bildet sich beim Behandeln des Chinits mit verdünnter Jodwasserstoffsäure und stellt ein farbloses, etwas in Wasser lösliches Öl dar. Das Jod ist in dieser Substanz sehr reaktionsfähig.

Hexahydrophenol (Cyklohexanol).

Dieser Körper bildet sich bei der Behandlung des Jodhydrins mit Zinkstaub und Eisessig mit großer Leichtigkeit. Er siedet unter 720 mm Druck bei 157 bis 159°, erstarrt bei niederer Temperatur zu einer blättrigen, bei circa 15° schmelzenden Kristallmasse und riecht wie Fuselöl. Als gesättigter Alkohol ist er gegen Permanganat in der Kälte vollständig beständig. Seine Löslichkeit in Wasser ist viel beträchtlicher als die der entsprechenden Alkohole der Fettreihe. Er ist als Muttersubstanz des Menthols zu betrachten.

Cyklohexenol?

Behandelt man das Jodhydrin mit Alkalien, so entsteht ein sehr intensiv nach Caprylalkohol riechendes Öl, welches ungesättigt und daher wahrscheinlich ein Tetrahydrophenol ist. Die nähere Untersuchung dieses Körpers ist noch auszuführen.

Bromcyklohexan.

Erhitzt man den gesättigten Alkohol mit wässeriger Bromwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur, so erhält man das entsprechende Bromid als ein farbloses, unter 714 mm Druck bei 162 bis 163° siedendes Öl von schwachem Geruch. Es hat die Zusammensetzung eines Hexahydrobrombenzols.

Tetrahydrobenzol (Cyklohexen).

Dieser Kohlenwasserstoff destilliert über, wenn man das eben beschriebene Monobromid mit Chinolin erhitzt. Er siedet bei circa 82° korr., riecht lauchartig wie Dihydrobenzol und gibt mit Brom ein flüssiges Dibromid, ein bei 152 bis 153° schmelzendes Nitrosochlorid und außerdem auch ein kristallisierendes Nitrosit oder Nitrosat. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure gelb.

Dihydrobenzol (Cyklohexadiën).

Die Darstellung dieses Körpers durch Erhitzen des Dibromids des Chinits mit Chinolin, sowie die Bildung eines bei 180 bis 182° schmelzenden Tetrabromids beim Zusammenbringen des Kohlenwasserstoffs mit Brom ist schon beschrieben worden [1]. Nachzutragen ist noch, daß die blaue Lösung, welche man beim Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffs erhält, ein ausgezeichnetes Absorptionsspektrum mit zwei starken Streifen in Gelb und in Grün und einem schwachen in Blau zeigt, so daß man die geringsten Spuren des Dihydrobenzols mit Sicherheit erkennen kann.

Herr Dr. Karl Hofmann hat die Güte gehabt, die Lage dieser Streifen zu messen. Interessant wäre es nun, zu untersuchen, ob die blaue Lösung des Sylvestrens in alkoholischer Schwefelsäure ein ähnliches Spektrum zeigt.

Die beiden äußerlich ganz ähnlichen Kohlenwasserstoffe Dihydrobenzol und Tetrahydrobenzol sind daher durch diese Reaktionen leicht voneinander zu unterscheiden.

Dihydrobenzol gibt ein kristallisierendes Tetrabromid und färbt sich mit alkoholischer Schwefelsäure blau.

Tetrahydrobenzol liefert ein flüssiges Dibromid und färbt sich mit alkoholischer Schwefelsäure gelb.

Ich hatte gehofft, durch Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff aus dem Dibromid des Tetrahydrobenzols die Konstitution des Dihydrobenzols feststellen zu können, da ein auf diesem Wege gebildetes Dihydrobenzol die beiden doppelten Bindungen in benachbarter Stellung enthalten muß. Diese Erwartung hat sich aber nur teilweise erfüllt, da der beim Erhitzen des Dibromids mit Chinolin erhaltene Kohlenwasserstoff bei der Auflösung in alkoholischer Schwefelsäure zwar das dem Dihydrobenzol entsprechende Absorptionsspektrum zeigt, andererseits aber nur 2 At. Brom aufnimmt. Die Reaktion verläuft daher hauptsächlich in dem Sinne, daß freies Brom abgespalten wird, während sich Dihydrobenzol nur in Spuren bildet. Die Übereinstimmung des Spektrums mit dem des aus Chinit gewonnenen Dihydrobenzols macht es indessen bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich, daß die beiden doppelten Bindungen in diesem Kohlenwasserstoff benachbart sind.

Von den einfachsten Derivaten des Hexahydrobenzols ist das Keton jedenfalls leicht durch Oxydation des Alkohols zu erhalten, analog der Überführung des Menthols in Menthon. Da andererseits die Bildung von Suberon aus Korksäure, sowie die von Semmler [2]) beobachtete Überführung der Methyladipinsäure in Methylketopentamethylen es wahrscheinlich machte, daß die normale Pimelinsäure bei der Destillation mit Natronkalk das Keton des Hexamethylens liefert, habe ich die

---

[1]) Ber. 25, 1840. — [2]) Ber. 25, 3517.

Ausführung dieses Versuches in Angriff genommen und das Ketohexamethylen als ein bei 155° korr. siedendes Öl von schwachem Pfefferminzgeruch erhalten.

Aus dem Succinylobernsteinsäureäther sind jetzt alle Hydrierungsstufen des Benzols dargestellt worden, und es fehlt zur Vervollständigung dieses Kapitels nur noch die Auffindung des zweiten stellungsisomeren Dihydrobenzols, wenn man in Übereinstimmung mit den von mir bei dem Studium der hydrierten Benzolcarbonsäuren gewonnenen Resultaten annimmt, daß alle Reduktionsprodukte des Benzols nur doppelte Bindungen enthalten.

Herrn Dr. Dieckmann, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat, sage ich für seine ebenso eifrige wie erfolgreiche Hilfe meinen besten Dank.

---

211. Synthese eines Dihydrocymols.

(München; Ber. 26, 232 [1893].)

In der Mitteilung über Synthese des Dihydroparaxylols [1]) habe ich gezeigt, daß man durch Behandlung des Natriumsuccinylobernsteinsäureäthers mit Jodmethyl den Dimethylsuccinylobernsteinsäureäther erhalten kann. Nach derselben Methode sind folgende dialkylierte Succinylobernsteinsäureäther dargestellt worden.

Diäthylsuccinylobernsteinsäureäther

siedet bei 215° unter 15 mm Druck. Die trans-Verbindung schmilzt bei 65 bis 66°, die cis-Verbindung ist ein Öl.

Di-n-propylsuccinylobernsteinsäureäther

siedet bei 217 bis 218° unter 15 mm Druck. Die trans-Verbindung schmilzt bei 86 bis 87°, die cis-Verbindung ist ein Öl.

Di-iso-propylsuccinylobernsteinsäureäther

siedet bei 215 bis 220° unter 15 mm Druck. Die trans-Verbindung schmilzt bei 116 bis 117°, die cis-Verbindung ist ein Öl.

Aus diesen Äthern können die dialkylierten Diketone durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und durch Reduktion mit Natrium in die betreffenden Chinite übergeführt werden. Letztere liefern endlich bei der Behandlung mit Bromwasserstoff Dibromide, welche beim Kochen mit Chinolin in die Dihydroverbindungen der betreffenden

---

[1]) Ber. 25, 2122.

Homologen des Benzols übergehen. Als Beispiel seien die Eigenschaften der Diäthylverbindungen angeführt.

Diäthyldiketon in der trans-Form schmilzt bei 49 bis 50°, in der cis-Form bei circa 12°. Der Chinit ist sirupös. Die Bromide sind Öle. Das Dihydrodiäthylbenzol siedet bei 180 bis 185° unkorr. und riecht terpenartig.

Zur Darstellung gemischter Alkylverbindungen, z. B. des Isopropylmethyläthers, war zunächst die der Monoalkylverbindungen nötig. Man erhält dieselben durch Erhitzen eines Gemenges von Succinylobernsteinsäureäther und der Natriumverbindung desselben mit den Jodalkylen.

Die Monoalkyläther sind alle flüssig und lösen sich ohne Zersetzung in verdünnten Alkalien, was bei den Dialkyläthern selbstverständlich nicht der Fall ist. Sie liefern alle Diketone, Chinite und Dihydrobenzole mit einer Alkylgruppe. Die Methylverbindung siedet unter 15 mm Druck bei 181 bis 182°, die Mono-n-propyl- und Isopropylverbindung bei circa 200°.

Gemischte Alkylverbindungen des Succinylobernsteinsäureäthers.

Da das Jodmethyl auf die Natriumverbindung des Äthers außerordentlich viel leichter einwirkt als das Jodpropyl, kann man die gemischten Verbindungen nicht durch gleichzeitige Einwirkung beider Jodide erhalten. Ebensowenig war es möglich, die Propylgruppe in die Monomethylverbindung einzuführen. Dagegen gelang die Darstellung von Methylpropylverbindungen durch Erhitzen der Natriumverbindung des Monopropyläthers mit Jodmethyl. Zu diesem Zweck erhitzt man die mit der berechneten Menge alkoholfreien Natriumalkoholats und Jodmethyl versetzte Benzollösung des Monopropyläthers vier bis fünf Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf Wasserbadtemperatur. Der in Natronlauge unlösliche Teil des Reaktionsproduktes wird darauf im Vakuum fraktioniert.

Methyl-n-propylsuccinylobernsteinsäureäther

ist ein farbloses Öl, welches unter 15 mm Druck bei 195 bis 200° siedet. Das Diketon schmilzt im rohen Zustande bei circa 80° und ist in Wasser schwer löslich.

Methyl-iso-propylsuccinylobernsteinsäureäther

ist ein farbloses Öl und siedet unter 15 mm Druck bei 195 bis 200°. Das Diketon schmilzt in der trans-Form bei 64 bis 65°, die andere scheint ölig zu sein. Schwerlöslich. Chinit und Dibromide sind ölig. Das Dibromid liefert endlich beim Erhitzen mit Chinolin das

Methyl-isopropyl-dihydrobenzol oder Dihydrocymol.

Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs wurde bei 174° korr. gefunden, doch war derselbe noch etwas feucht[1]).

Das Dihydrocymol riecht sehr schwach terpentinartig und verharzt sehr schnell an der Luft. Es entfärbt Permanganat augenblicklich und addiert Brom wie ein Terpen, das Bromid war aber nicht zum Kristallisieren zu bringen. Als der Kohlenwasserstoff über eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit geschichtet wurde, bildeten sich beim vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure keine Kristalle, wie ich dieses beim synthetischen Dihydroparaxylol beobachtet habe.

Dieses Verhalten sowie der niedrige Siedepunkt sprechen nicht dafür, daß der Körper mit dem Terpinen, mit welchem er sonst große Ähnlichkeit besitzt, identisch ist.

Bei der kleinen Menge von Material, welche mir zu Gebote stand, war ich indessen nicht imstande, die Versuche zu wiederholen, um mit Bestimmtheit zu konstatieren, ob das synthetische Dihydrocymol Terpinen oder ein noch unbekanntes Terpen ist. Jedenfalls gehört es aber sowohl seiner Entstehung als auch seinem Verhalten nach unzweifelhaft zur Klasse der Terpene, so daß hiermit endlich das Problem der künstlichen Darstellung eines Terpentinöls aus den einfachsten Materialien — Essigsäure oder Aceton oder Bernsteinsäure — definitiv gelöst ist.

Zum Schlusse sage ich Herrn Villiger, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat, für seine ebenso eifrige wie erfolgreiche Hilfe meinen besten Dank.

---

213. Über die Konstitution des Benzols.

Achte Abhandlung.

(München; Lieb. Ann. 276, 255 [1893].)

Über die Hexahydroisophtalsäure; von Victor Villiger.

Nachdem Baeyer die Untersuchung der Reduktionsprodukte der Terephtalsäure und der Phtalsäure beendigt hatte, veranlaßte er mich, zur Vervollständigung dieses Kapitels auch die Reduktionsprodukte der Isophtalsäure zu untersuchen. Bei der Ausführung dieser Arbeit zeigte

[1]) Die Korrektur des Siedepunktes nimmt man am besten so vor, daß man eine Flüssigkeit von ähnlichem aber genau bekanntem Siedepunkt — in diesem Falle z. B. Cymol — in demselben Apparat destilliert. Man eliminiert auf diese Weise nicht nur die Fehler des Thermometers, sondern auch den Einfluß des Barometerstandes. Es wäre wünschenswert, daß Sammlungen derartiger Flüssigkeiten käuflich zu haben wären, wie z. B. Härteskalen.

sich bald, daß das Studium der ungesättigten Säuren einen unverhältnismäßig großen Zeitaufwand erfordert hätte. Ich beschränkte mich deshalb auf die Bearbeitung der Hexahydroisophtalsäure, deren Darstellung aus der Isophtalsäure durch die schöne Synthese Perkins[1]) ein besonderes Interesse gewonnen, da hierdurch eine neue Bestätigung für die Richtigkeit der Perkinschen Anschauungen beigebracht werden konnte.

Das Resultat meiner Untersuchung war der Nachweis einer vollständigen Identität der aus Isophtalsäure und der von Perkin synthetisch dargestellten Hexahydroisophtalsäure.

Perkin erhielt durch die Einwirkung von Methylenjodid auf die Dinatriumverbindung des Pentantetracarbonsäureesters Hexamethylentetracarbonsäureester und durch Verseifung desselben Hexamethylentetracarbonsäure. Diese Säure spaltete beim Erhitzen auf 200 bis 220° zwei Moleküle Kohlendioxyd ab und lieferte ein Gemisch der zwei stereoisomeren Hexamethylenmetadicarbonsäuren, welche mit Hilfe ihrer Calciumsalze getrennt wurden, indem die schwerer lösliche, bei 161 bis 163° schmelzende Säure ein in Wasser schwerer lösliches Salz gibt als die bei 118 bis 120° schmelzende.

Perkin hat beide Säuren einer eingehenden Untersuchung unterzogen und kam zu folgenden höchst überraschenden Resultaten. Beide Säuren liefern durch Behandlung mit Acetylchlorid dasselbe bei 187 bis 189° (also höher als die Säuren) schmelzende Anhydrid, das durch Verseifung die höher schmelzende und schwerer lösliche Säure gibt. Letztere ist also offenbar als maleïnoide Form anzusprechen. Keine der beiden Säuren wird durch konzentrierte Salzsäure bei 180° vollständig in die andere übergeführt, sondern das Reaktionsprodukt ist immer ein Gemisch annähernd gleicher Teile beider Isomeren, während die von Baeyer als cis-Säuren betrachteten Hexahydroterephtal- und -phtalsäuren durch Salzsäure vollständig in die Transform übergeführt werden. Die beiden letzteren Hexahydrosäuren schmelzen ferner in der Transform höher als in der Cisform, und die beiden stereoisomeren Hexahydrophtalsäuren geben jede ein besonderes Anhydrid, das einen niedrigeren Schmelzpunkt hat als die entsprechende Säure.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Isophtalsäure.

Zur Darstellung größerer Quantitäten von Isophtalsäure eignet sich am besten die von Baeyer[2]) beschriebene und zur Gewinnung von Terephtalsäure angewandte Methode.

106 g m-Xylol wurden in einer Retorte mit Rückflußkühler im Ölbade auf die Siedetemperatur des m-Xylols erhitzt und etwas mehr als zwei Moleküle mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknetes Brom

---

[1]) Perkin, Journ. chem. soc. 1891, 798 ff. — [2]) Lieb. Ann. 245, 138.

langsam zugetropft. Das Reaktionsprodukt, das beim Erkalten teilweise kristallinisch erstarrte, wurde ohne weitere Reinigung durch Digerieren mit einem Überschuß von Kaliumacetat in Alkohol (250 g Kaliumacetat in 750 g Alkohol) bei Wasserbadtemperatur in m-Xylylendiacetat übergeführt. Nach dem Erkalten wurde vom abgeschiedenen Bromkalium abgesaugt, mit etwas Alkohol nachgewaschen und vom Filtrat der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rest in einer großen Schale auf dem Wasserbade verjagt. Das zurückbleibende Xylylendiacetat (gelbes, fruchtartig riechendes, nicht ohne Zersetzung flüchtiges Öl), das noch mit etwas Kaliumacetat verunreinigt ist, wurde mit einer Lösung von 100 g Ätznatron in $1^1/_2$ Liter Wasser übergossen und auf dem Wasserbade mit einer heißgesättigten Permanganatlösung oxydiert, bis die rote Farbe drei Stunden lang stehen blieb. Hierzu waren ungefähr 500 g Kaliumpermanganat, gelöst in 5 Liter Wasser, notwendig. Nach Entfärbung der Flüssigkeit mit Bisulfitlösung wurde das abgeschiedene Manganhyperoxyd auf dem Koliertuch abfiltriert, mehrmals mit heißem, sodahaltigem Wasser angerührt und wieder auf das Koliertuch gebracht. Das Filtrat wurde, da das Durchlaufen des Niederschlages nie ganz zu verhindern ist, mit Bisulfit versetzt und die Isophtalsäure mit Schwefelsäure ausgefällt. Die so dargestellte Säure enthielt noch beträchtliche Mengen Toluylsäure (auch wenn die Digestion mit Permanganat tagelang fortgesetzt wurde, reduzierte die resultierende Säure heiße Permanganatlösung noch ziemlich stark). Sie wurde deshalb nach dem Absaugen und Auswaschen nochmals der Oxydation unterworfen, die in der Regel noch etwa 100 g Permanganat erforderte. Die Isophtalsäure erwies sich nach dieser Behandlung als vollkommen beständig gegen heiße Kaliumpermanganatlösung. Zur Trennung von beigemischter Terephtalsäure wurde nach den Angaben Fittigs[1]) verfahren. Die Säure wurde durch Erwärmen mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat in das Baryumsalz übergeführt, filtriert, das Filtrat zur Staubtrockne verdampft und das fein pulverisierte Salz mit kaltem Wasser ausgezogen, wobei das terephtalsaure Baryum ungelöst zurückbleibt. Die durch Salzsäure gefällte Säure erwies sich als vollkommen reine Isophtalsäure, ihr Methyläther (dargestellt durch Eingießen des Isophtalsäurechlorids in überschüssigen Methylalkohol) zeigte den Schmelzpunkt 64 bis 65°. Die Ausbeute an reiner Isophtalsäure betrug im besten Falle 100 Proz. des angewandten m-Xylols.

Reduktion der Isophtalsäure.

Schon vor längerer Zeit machte Baeyer[2]) darauf aufmerksam, daß die Isophtalsäure sich bedeutend schwerer reduzieren läßt als die beiden anderen Benzoldicarbonsäuren. Durch zwei- bis dreitägiges

---

[1]) Lieb. Ann. **153**, 268. — [2]) Ber. **19**, 1806.

Kochen von 2 g Isophtalsäure mit einem großen Überschuß an Natriumamalgam erhielt er damals eine kleine Menge einer in Wasser ziemlich leicht löslichen ungesättigten Säure vom Schmelzpunkt 199°, die er als eine Tetrahydroisophtalsäure ansprach.

In der Kälte wird Isophtalsäure von Natriumamalgam zwar auch reduziert, wie daraus zu erkennen ist, daß das Reaktionsprodukt nach einiger Zeit gegen Permanganat unbeständig wird, aber die Reduktion verläuft äußerst langsam und selbst nach wochenlanger Behandlung mit Amalgam war der größte Teil der Isophtalsäure noch unverändert.

Als die geeignetste Reduktionsmethode erwies sich schließlich die von Aschan eingeführte und von ihm zur Reduktion der Benzoesäure benutzte [1]), es ist aber vorteilhaft, die Reduktion nicht bei Wasserbadtemperatur, sondern bei 40 bis 50° vorzunehmen, da die Säure im ersten Falle zum größten Teile in ölige Nebenprodukte übergeht, welche ihre Entstehung offenbar einer Reduktion der Seitenketten verdanken. Das Auftreten dieser Substanzen läßt sich zwar nicht ganz vermeiden, ihre Menge ist aber bedeutend geringer, wenn man bei niedrigerer Temperatur arbeitet.

40 g Isophtalsäure wurden mit 70 g kristallisierter Soda und 300 ccm Wasser in einer gewöhnlichen Pulverflasche in Lösung gebracht, in einem Blechtopf durch warmes Wasser beständig auf einer Temperatur von 40 bis 50° gehalten und unter Einleiten eines mäßigen Kohlensäurestromes durch 3 prozentiges Natriumamalgam reduziert, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Ansäuern keine Fällung von Isophtalsäure mehr gab. In der Regel waren hierzu 2 kg Amalgam notwendig, welche in Portionen von je 50 g im Zeitraume von zwei Tagen eingetragen wurden.

Die Lösung wurde vom Quecksilber getrennt, mit Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb eine weiße Kristallmasse, die auch unter dem Mikroskop keine Kristalle wahrnehmen ließ und die von einem farblosen, nach Hydrobenzoesäure riechenden Öl durchtränkt war. Das Öl bestand allem Anschein nach aus einem Gemenge verschiedener Säuren mit teilweise reduzierter Seitenkette, dem möglicherweise auch Hydrobenzoesäuren beigemengt waren. Die Kristallmasse wurde auf Ton getrocknet, bis der Geruch nach Hydrobenzoesäure verschwunden war; die Ausbeute betrug 25 bis 26 g.

Alle Versuche, aus dem rohen Reduktionsprodukte eine zur Untersuchung hinreichende Menge einer einheitlichen Säure zu isolieren, blieben bisher resultatlos. Ein einziges Mal gelang es durch oft wiederholtes Kochen mit Tierkohle und Umkristallisieren unter großem Substanzverlust eine anscheinend einheitliche Säure zu erhalten. Dieselbe

---

[1]) Ber. **24**, 1865.

kristallisierte in kleinen, sternförmig gruppierten Prismen, war in Wasser ziemlich leicht löslich und wurde durch Permanganat momentan zerstört. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 158 bis 160°, also beinahe bei derselben Temperatur wie derjenige der cis-Hexahydrosäure, von der sie sich aber durch ihre Unbeständigkeit gegen Permanganat unterscheidet. Zu einer eingehenderen Untersuchung war die zur Verfügung stehende Substanzmenge zu gering.

Offenbar stellte das Rohprodukt ein Gemenge verschiedener Hydroisophtalsäuren dar, da es erst bei circa 200° vollständig geschmolzen war; ob es aber auch die von Baeyer dargestellte, bei 199° schmelzende Tetrahydrosäure enthielt, muß dahingestellt bleiben.

In Acetylchlorid löste sich die rohe Säure schon in der Kälte nach zweitägigem Stehen vollständig auf, es war also auch auf diesem Wege keine Trennung zu erzielen.

Zur Darstellung der Hexahydrosäure kann die auf Ton getrocknete rohe Säure ohne weitere Reinigung benutzt werden.

Bromwasserstoffadditionsprodukt der ungesättigten Säure.

Je 5 g Hydroisophtalsäure wurden mit 30 bis 35 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohre bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach 20 Stunden war die Reaktion beendet, was daran zu erkennen war, daß eine Probe, mit Soda übersättigt, Permanganatlösung kaum noch reduzierte. Die saure Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser zur Hälfte mit Soda neutralisiert, mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb das Hydrobromid als dickes, braunes Öl, das keine Neigung zum Kristallisieren zeigte.

Hexahydroisophtalsäure.

Um vom Hydrobromid zur Hexahydrosäure zu gelangen, kann sowohl die Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub als mit Natriumamalgam angewandt werden; die letztere Methode erwies sich aber als praktischer.

Das aus 20 g Hydrosäure gewonnene Hydrobromid wurde in zehnprozentiger Sodalösung gelöst und unter Eiskühlung und Einleiten eines langsamen Kohlensäurestromes 300 g Amalgam in Portionen von 50 g zugesetzt. Die ganze Menge Amalgam wurde in acht Stunden verbraucht, hierauf wurden noch 200 g Amalgam beigefügt und über Nacht stehen gelassen.

Eine Probe der Flüssigkeit gab nach dem Ansäuern und Ausäthern eine beinahe bromfreie Säure. Zur Zerstörung der letzten Spuren des Bromids wurde die alkalische Flüssigkeit drei Stunden lang auf dem Wasserbade eingedampft, mit Kohlensäure gesättigt und in der Kälte

mit soviel Permanganat versetzt, daß die rote Färbung eine Viertelstunde ungeschwächt stehen blieb. Hierauf wurde Bisulfitlösung zugegeben, mit Schwefelsäure übersättigt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Säure war nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Anwendung von etwas Tierkohle rein weiß und erwies sich als ein Gemenge der beiden geometrisch isomeren Hexahydroisophtalsäuren, in welchem die niedriger schmelzende Säure an Quantität bedeutend zurücktrat. Die Ausbeute an Hexahydrosäure betrug 9 g oder circa 28 Proz. der angewandten Isophtalsäure.

Die Trennung der beiden Isomeren erfolgte nach der von Perkin beschriebenen Methode. Das Säuregemisch wurde in möglichst wenig Ammoniak gelöst und zu einem großen Überschuß von heiß konzentrierter Chlorcalciumlösung gegossen. Das schwer lösliche, blendend weiße Calciumsalz der höher schmelzenden (maleïnoiden) Säure scheidet sich hierbei beinahe quantitativ ab, es wurde auf einem Filter gesammelt, an der Pumpe abgesaugt und mehrmals mit wenig heißem Wasser gewaschen. Die Säure kann hieraus durch Kochen des Salzes mit konzentrierter Salzsäure, Filtrieren der heißen Lösung durch Glaswolle, vollkommen rein erhalten werden, sie kristallisierte aus heißer Salzsäure in flachen Prismen und zeigte ganz übereinstimmend mit Perkins Beobachtung den Schmelzpunkt 161 bis 163°.

Die Mutterlauge von dem Calciumsalze der maleïnoiden Säure wurde ebenfalls durch Salzsäure zersetzt, die ausgeätherte Säure zur vollständigen Entfernung der cis-Säure nochmals derselben Reinigungsmethode mit Hilfe des Calciumsalzes unterworfen und schließlich mehrmals aus Salzsäure und Wasser umkristallisiert, sie zeigte dann den Schmelzpunkt der Perkinschen trans-Säure 118 bis 120°.

Salze der maleïnoiden Hexahydroisophtalsäure: Eine einprozentige Lösung des Ammoniumsalzes der bei 161 bis 163° schmelzenden Säure gab folgende Reaktionen:

Mit Silbernitrat entstand ein weißer, pulverig-kristallinischer Niederschlag.

Mit Kupferacetat ein hellblaugrüner, in heißem Wasser ein wenig löslicher Niederschlag.

Baryumchlorid und Calciumchlorid geben keine Fällungen.

Bleiacetat gibt einen weißen, kristallinischen, in Essigsäure ziemlich leicht löslichen Niederschlag.

Anhydrid der Hexahydroisophtalsäure.

2 g cis-Hexahydroisophtalsäure (Schmelzpunkt 161 bis 163°) wurden eine Stunde am Rückflußkühler mit 10 g Acetylchlorid gekocht, der größte Teil des Acetylchlorids abdestilliert und der Rest auf einem Uhrglase bei gelinder Wärme verjagt; es hinterblieb eine weiße, kri-

stallinische Masse, die, aus einem Gemisch von gleichen Teilen heißem Benzol und Ligroin umkristallisiert, große, flache Prismen vom Schmelzpunkt 187 bis 189° lieferte. Genau dasselbe Resultat wurde erhalten, als die trans-Säure in gleicher Weise behandelt wurde. Das Anhydrid gab beim Verseifen mit heißem Wasser reine cis-Säure vom Schmelzpunkt 161 bis 163°.

Da das Anhydrid ein eminentes Kristallisationsvermögen besitzt, so eignet es sich vortrefflich zur Reindarstellung der Säure aus dem Rohprodukt, wenn es sich nicht darum handelt, die trans-Säure gleichzeitig zu gewinnen.

Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Hexahydroisophtalsäure.

1 g cis-Säure wurde mit 20 g konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre vier Stunden auf 180° erhitzt und das Reaktionsprodukt, das beim Erkalten Kristalle absetzte, mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt erwies sich als ein Gemenge beider Isomeren mit vorherrschender cis-Säure. Die Trennung geschah nach der oben beschriebenen Methode mit Hilfe des Calciumsalzes. Das schwerlösliche Calciumsalz gab nach dem Zersetzen mit Salzsäure und mehrmaligem Umkristallisieren die bei 161 bis 163° schmelzende Säure, aus der Mutterlauge konnte durch Ansäuern mit Salzsäure, Ausäthern, Trocknen des Extraktes auf Ton und mehrmaliges Umkristallisieren aus Salzsäure die bei 118 bis 120° schmelzende Säure isoliert werden. Das ganz gleiche Resultat wurde erhalten, als trans-Säure mit konzentrierter Salzsäure erhitzt wurde, der größere Teil des Einwirkungsproduktes bestand aus cis-Säure, es blieb aber immer ein beträchtlicher Teil trans-Säure unverändert.

Alle diese Versuche wurden im Anschluß an die Perkinschen Untersuchungen angestellt und ergaben die vollkommene Identität der auf verschiedenem Wege erhaltenen Hexamethylendicarbonsäure. Die Perkinschen Angaben konnten in jeder Hinsicht bestätigt werden.

Analogie der Hexahydroisophtalsäure mit der symmetrischen Dimethylglutarsäure.

Wie die Hexahydrophtalsäure als eine symmetrisch dialkylierte Bernsteinsäure aufgefaßt werden kann und mit der s-Dimethylbernsteinsäure manche Analogie zeigt, so verhält sich auch die Hexahydroisophtalsäure in manchen Punkten, hauptsächlich in bezug auf die Anhydride, der symmetrischen Dimethylglutarsäure[1]) sehr ähnlich, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

---

[1]) Zelinsky, Ber. **22**, 2823 und **24**, 464.

s-Dimethylglutarsäure.

Säure vom Schmelzpunkt:

127 bis 128° (maleïnoid) schwerer löslich	102 bis 104° (fumaroid) leichter löslich.

Beide Säuren geben mit Essigsäureanhydrid ein bei 84 bis 86° schmelzendes Anhydrid, das mit Wasser die bei 127 bis 128° schmelzende Säure liefert.

Die höher schmelzende Säure geht durch Erhitzen mit Salzsäure ganz in die niedriger schmelzende über.

Hexahydroisophtalsäure.

Säure vom Schmelzpunkt:

161 bis 163° (maleïnoid) schwerer löslich	118 bis 120° (fumaroid) leichter löslich.

Beide Säuren geben, mit Acetylchlorid erhitzt, das bei 187 bis 189° schmelzende Anhydrid, das mit Wasser die bei 161 bis 163° schmelzende Säure liefert.

Beide Säuren geben, mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, ein Gemisch beider Stereoisomeren.

Stereochemisches (Baeyer).

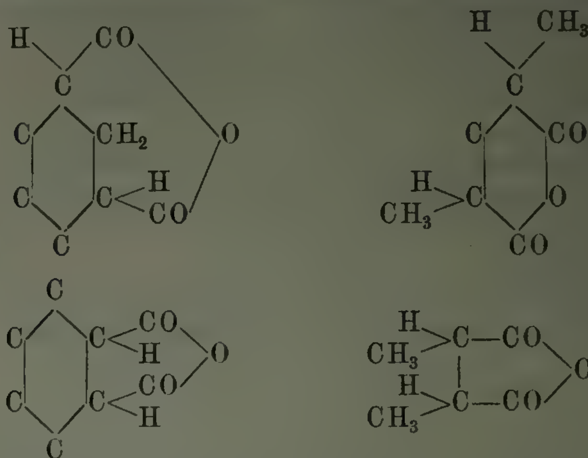
In theoretischer Beziehung ist bei der Betrachtung des Verhaltens der Hexahydroisophtalsäure besonders der Umstand von Interesse, daß sich nach den Beobachtungen von Perkin die beiden isomeren cis- und trans-Säuren genau wie die beiden geometrisch isomeren s-Dimethylglutarsäuren verhalten. Es gilt daher für alle drei Benzoldicarbonsäuren der Satz, daß die Hexahydroderivate derselben sich genau wie die entsprechenden Säuren der aliphatischen Gruppe verhalten, welche dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen zwischen den Carboxylen enthalten.

Hexamethylendicarbonsäuren	Analoge aliphatische Säuren	Anhydridbildung
1. Hexahydroterephtalsäure.	s-Dimethyladipinsäure.	1. Geben keine Anhydride [1].
2. Hexahydroisophtalsäure.	s-Dimethylglutarsäure.	2. Geben mit Acetylchlorid nur ein Anhydrid, das der höher schmelzenden Säure entspricht.
3. Hexahydrophtalsäure.	s-Dimethylbernsteinsäure.	3. Die höher schmelzende Säure gibt mit Acetylchlorid das fumaroide Anhydrid, das beim Erhitzen in das maleïnoide Anhydrid übergeht.

Diese Übereinstimmung läßt sich bei der Hexahydroterephtalsäure und der Hexahydrophtalsäure unter Annahme einer ringförmigen Struktur des Hexamethylens erklären, dagegen nicht bei der Hexahydroisophtalsäure, weil, wie ein Blick auf das Modell zeigt, die räum-

[1]) Ber. 24, 3997.

lichen Verhältnisse bei dem Anhydrid der Dimethylglutarsäure und dem Anhydrid der Hexahydroisophtalsäure gänzlich verschieden sind:



Man wird hierdurch zu der Annahme gezwungen, daß das Hexamethylen, auch wenn es für gewöhnlich eine kreisförmige Struktur besitzt, sich doch ebenso leicht wie eine offene Kette verbiegen läßt und daher nicht nur in chemischer Beziehung, wie es Bamberger besonders nachgewiesen, sondern auch in stereochemischer der aliphatischen Gruppe durchaus entspricht. Eine solche Verbiegung des Ringes müßte wohl auch auf die physikalischen Eigenschaften einen Einfluß ausüben und es wäre daher eine derartige Untersuchung des Anhydrides der Hexahydroisophtalsäure von besonderem Interesse.

Schließlich sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß das Camphersäureanhydrid ebenso wie das der Hexahydroisophtalsäure höher schmilzt als die Säure, wodurch die Ansicht, daß das Camphersäureanhydrid einen Glutarsäureanhydridring enthält, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

---

217. Über die Konstitution des Benzols.

Neunte Abhandlung.

(München; Lieb. Ann. 278, 88 [1894].)

Über die Reduktionsprodukte des Benzols.

Berthelot[1]) ist der erste gewesen, welcher das Benzol reduziert hat. Er schloß dasselbe mit einem großen Überschuß von rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Rohr ein und bekam nach 24stündigem Erhitzen auf 280° bei 69° siedendes Hexan. Ich erhielt ein ähnliches Resultat[2]), als ich nach seinen Angaben Benzol mit Jodwasserstoffsäure

[1]) Bull. soc. chim. 1867 u. 1868. — [2]) Lieb. Ann. 155, 266.

erhitzte, konnte dagegen bei Anwendung von Jodphosphonium selbst bei 350° keine Reduktion konstatieren. Wreden[1]) machte dieselbe Erfahrung. Ein Gemisch von rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure wirkte nicht auf Benzol ein, während letzteres durch Jodwasserstoffsäure unter den von Berthelot angegebenen Bedingungen reduziert wurde.

In neuester Zeit sind diese Versuche von Kishner wieder aufgenommen worden, der in der ersten Mitteilung[2]) das nach Berthelots Verfahren gewonnene Reduktionsprodukt als ein bei 69 bis 71° siedendes Öl beschreibt, welches der Analyse nach ein Gemenge von Hexan und Hexamethylen sei. In der zweiten Mitteilung gibt er an[3]), er habe beim Erhitzen von 1 ccm Benzol mit 25 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure auf 260 bis 270°, abgesehen von Kondensationsprodukten, nur Hexahydrobenzol und kein Hexan erhalten. Da, wie weiter unten gezeigt werden wird, das Hexahydrobenzol bei 79°, also 10° höher siedet als das Hexan, so ist klar, daß Berthelot das Benzol wirklich bis zum Hexan reduziert hat, welches aber wahrscheinlich mit mehr oder weniger Hexahydrobenzol gemengt war. Die hierbei erfolgte Sprengung des Ringes, welche mir anfangs unwahrscheinlich vorkam[4]), ist offenbar der gleichzeitigen Wirkung des Jods zuzuschreiben, da reiner Jodwasserstoff, wie er bei Anwendung von Jodphosphonium oder von rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure in Wirksamkeit tritt, nicht imstande ist, das Benzol zu reduzieren.

Abgesehen von dem Umstande, daß bei dem Berthelotschen Verfahren, wie es scheint, immer Hexan neben Hexahydrobenzol gebildet wird — ob Kishner bei seiner zweiten Arbeit reines Hexahydrobenzol unter den Händen gehabt hat, muß ich bei der Unvollständigkeit des Referates in den „Berichten" dahingestellt sein lassen — ist dasselbe wegen seiner Umständlichkeit und Kostspieligkeit nicht geeignet, als Ausgangspunkt für das Studium der reduzierten Benzole zu dienen. Dagegen erwies sich das Tetrahydrochinon von Herrmann, welches ich bei Gelegenheit des Studiums des Succinylobernsteinsäureäthers kennen gelernt und Diketohexamethylen benannt habe, als sehr passend zu diesem Zwecke. Die Schwierigkeit der Darstellung dieses Körpers, welcher nach Herrmann sowohl als auch nach Baeyer und Noyes[5]) immer nur in ganz kleinen Quantitäten gewonnen werden konnte, wurde gänzlich überwunden, und ebenso gelang es schließlich nach vielen vergeblichen Versuchen, durch einen Kunstgriff die Reduktion des Diketons zu einem Glycol — dem Chinit — zu bewerkstelligen.

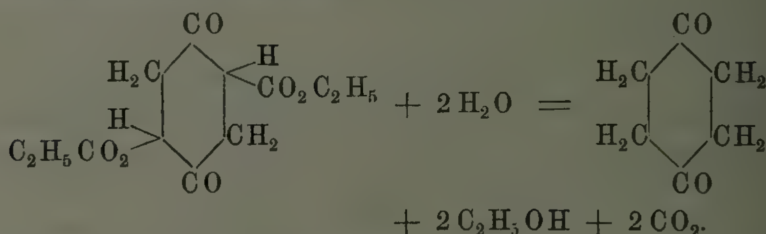
Aus dem Chinit konnte dann mit verhältnismäßig geringer Mühe Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydrobenzol dargestellt werden. Im folgenden sind die Resultate dieser Untersuchung ausführlich nieder-

[1]) Lieb. Ann. 187, 153. — [2]) Ber. 24, Ref. 559. — [3]) Ber. 26, Ref. 96. — [4]) Ber. 1, 127. — [5]) Ber. 20, 2170.

gelegt, welche in vorläufiger Weise schon in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft publiziert worden sind[1]).

Darstellung des Diketohexamethylens (Cyklohexandion).

Der Entdecker des Diketohexamethylens, Herrmann[2]), stellte den von ihm Tetrahydrochinon genannten Körper durch Erhitzen von Succinylobernsteinsäure dar. Letztere Säure erhielt er durch alkalische Verseifung des Äthers. Da diese Verseifung wegen der großen Unbeständigkeit der Säure nur eine sehr geringe Ausbeute liefert, suchte ich in Gemeinschaft mit Noyes[3]) das Verfahren zu verbessern, indem wir aus dem Succinylobernsteinsäureäther zuerst Dioxyterephtalsäure darstellten und diese wieder zu Succinylobernsteinsäure reduzierten. Die Beobachtung, daß bei der Darstellung des Diketohexamethylens vor allem Gegenwart von Alkalien nachteilig wirkt, veranlaßte mich schließlich, die Verseifung des Succinylobernsteinsäureäthers durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu versuchen. Kocht man Succinylobernsteinsäureäther mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit, so backt derselbe zusammen und wird nicht erheblich angegriffen, sorgt man indessen für möglichst feine Verteilung und setzt man von vornherein etwas Alkohol hinzu, so geht die Verseifung ganz glatt vor sich und liefert eine quantitative Ausbeute an Diketohexamethylen, indem Verseifung und Kohlensäureabspaltung gleichzeitig erfolgen:



$$+ 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Zur Darstellung des Diketohexamethylens wurde folgendermaßen verfahren:

Je 100 g Succinylobernsteinsäureäther wurden behufs feiner Verteilung in 420 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Abkühlung gelöst und auf 1450 g zerstoßenes Eis gegossen. Nach Zusatz von 40 ccm Alkohol wurde diese Masse in einem bis zur Hälfte gefüllten und schräg gestellten Rundkolben am Rückflußkühler so lange gekocht, bis alles unter Kohlensäureentwickelung gelöst war, wozu 16 Stunden erforderlich sind. Nach dem Abdestillieren des Alkohols neutralisiert man in der Kälte annähernd mit calcinierter Soda unter sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses, der sich durch Braunfärbung zu erkennen gibt und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort entfernt werden muß. Das so gebildete Glaubersalz läßt man zur Anreicherung der Flüssig-

[1]) Ber. 25, 1037, 1840; 26, 229. — [2]) Lieb. Ann. 211, 321. — [3]) Ber. 22, 2170.

keit an Diketon ausfrieren, trennt durch Filtrieren und gutes Auswaschen und sättigt das Filtrat vollständig mit Ammonsulfat. Das Keton scheidet sich dabei zum Teil aus und wird durch 30 maliges Extrahieren mit Äther oder besser fünf- bis sechsmaliges Ausschütteln mit Chloroform und Verdampfen des Lösungsmittels zu etwa 35 Proz. des angewandten Succinylobernsteinsäureäthers, entsprechend etwa 80 Proz. theoretischer Ausbeute, erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol zeigt es den von Baeyer und Noyes[1]) angegebenen Schmelzpunkt 78°.

Der Herrmannschen Beschreibung des Diketohexamethylens ist nur noch die Bildung einer kristallinischen Verbindung mit Natriumbisulfit hinzuzufügen.

Eine mit Soda versetzte Lösung entfärbt Permanganat in der Kälte momentan. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure (1 : 1) werden reichliche Mengen Chinon gebildet.

Reduktion des Diketohexamethylens zu Chinit.

Bei der Reduktion des Diketons mit Natriumamalgam darf die Flüssigkeit nie eine alkalische Reaktion annehmen, weil sonst das Diketon in ein sirupartiges Kondensationsprodukt verwandelt wird. Man vermeidet dies dadurch, daß man von vornherein etwas Mononatriumcarbonat zusetzt und einen kräftigen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit leitet.

10 g Diketon wurden unter Zusatz von 4 g Bicarbonat in 100 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung, beständigem Umrühren und Einleiten von Kohlensäure mit Natriumamalgam versetzt, indem man dafür sorgt, daß immer ein Überschuß an Kohlensäure vorhanden ist. Das anfangs in kleinen Portionen von nur 2 g zugesetzte Amalgam zerfließt sehr schnell, bei weiterem Zusatz wird die Verflüssigung langsamer, so daß die Portionen ohne Gefahr für den Verlauf der Reduktion allmählich bis auf 50 g vergrößert werden können, wenn neue Portionen erst nach Verflüssigung der vorher zugesetzten eingetragen werden. Die Reduktion ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin nicht mehr getrübt wird, wozu etwa 260 g 3 proz. Amalgam erforderlich sind. Nach dem Absaugen vom abgeschiedenen Natriumbicarbonat und Abgießen vom Quecksilber wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, mit Soda neutralisiert bis schwach alkalisch und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich der Chinit in Öltropfen abscheidet. Ein Verlust ist hierbei nicht zu vermeiden, da der Chinit sich mit den Wasserdämpfen zum Teil verflüchtigt. Der trockene Rückstand wird mit absolutem Alkohol im Soxhletschen Apparat extrahiert, der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet und der als halbfeste Masse zurückbleibende Chinit durch

[1]) Ber. 22, 2169.

zweistündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in die Diacetylverbindung übergeführt. Zur Isolierung derselben wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Abdestillieren, dann durch Behandeln mit Wasser und calcinierter Soda entfernt, der Diacetylchinit mit Äther extrahiert und im Vakuum destilliert, wobei nur eine geringe Menge harziger Kondensationsprodukte zurückbleibt. Durch Absaugen des breiigen Destillates wird der feste trans-Diacetylchinit von der cis-Form getrennt, die erst nach längerer Zeit kristallinisch erstarrt. trans- und cis-Form sieden unter 25 mm Druck bei 145 bis 147°, unter 710 mm Druck bei 245 bis 250°. (Unter denselben Umständen wurde der Siedepunkt des Chinolins [korr. 240°] bei 225 bis 230° gefunden.)

Der trans-Diacetylchinit kristallisiert aus absolutem Alkohol in schön ausgebildeten, farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 102 bis 103°; der cis-Diacetylchinit kann aus seiner Lösung in verdünntem Alkohol durch Eintragen eines Kristalles in kleinen, farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 34 bis 36° erhalten werden.

0,1483 g trans-Diacetylchinit gaben 0,3254 CO_2 und 0,1085 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$	Gefunden
C	60,00	59,84
H	8,00	8,12

Zur Verseifung wird der Diacetylchinit mit etwas überschüssigem Baryt und genügend Wasser $^1/_2$ bis 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, bis die Reaktion alkalisch bleibt und der eigentümliche Geruch der Diacetylverbindung verschwunden ist. Nach dem quantitativen Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure wird das Filtrat bis zur Bildung von Kristallhäutchen auf dem Wasserbade eingedampft und im Vakuum über Natronkalk vollständig getrocknet. Der so in Krusten erhaltene Chinit wird durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Äther, schließlich durch Umkristallisieren aus Äther gereinigt. trans- und cis-Chinit (aus den entsprechenden Diacetylverbindungen erhalten) sind farblose, kristallinische Körper, die sich äußerlich nicht unterscheiden. Beide sind leicht in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther und Chloroform löslich und zeigen einen anfangs schwach süßen, dann bitteren Geschmack. Gegen Permanganat ist der Chinit im Gegensatz zum Diketon auch nach Zusatz von Sodalösung in der Kälte beständig.

Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt der trans-Chinit bei 139°, der cis-Chinit bei 100 bis 102°. Bei höherer Temperatur destilliert er ohne Zersetzung.

Dibromid des Chinits; p-Dibromhexamethylen.

5 g Chinit (cis- oder trans-Form) werden mit 25 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre eine Stunde im Wasserbade erwärmt, wobei sich das Dibromid als bräunliches, auf der Brom-

wasserstoffsäure schwimmendes Öl abscheidet, das nach dem Verdünnen mit Wasser zu Boden sinkt. Nach dem Neutralisieren mit Soda wird mit Äther extrahiert und das flüssige cis-Dibromid von der festen trans-Form durch Absaugen getrennt. Aus Äther wird das trans-Paradibromhexamethylen in schön ausgebildeten, fast farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 113° erhalten, die cis-Form bleibt flüssig.

I. 0,1572 g trans-Bromid gaben 0,2435 AgBr.
II. 0,2390 „ cis-Bromid „ 0,3692 AgBr.

	Berechnet für $C_6H_{10}Br_2$	Gefunden I.	II.
Br	66,11	65,91	65,84

Dihydrobenzol (Cyklohexadiën).

10 g Dibromhexamethylen wurden mit 50 g Chinolin langsam bis zum Sieden des Chinolins erwärmt. Bei etwa 190° tritt die Reaktion unter Destillation des Dihydrobenzols ein. Falls das Destillat nicht bromfrei, wird nochmals mit Chinolin destilliert und die Dämpfe durch siedendes Chinolin geleitet. Das Dihydrobenzol wird durch mehrfaches Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser vom Chinolin befreit, getrocknet und über Natrium destilliert.

Bei 718 mm zeigte es den Siedepunkt von 82 bis 84°, an dem eine Korrektur von 2° anzubringen ist, da reines Benzol unter denselben Umständen bei 78° siedete. Der korrigierte Siedepunkt des Dihydrobenzols ist demnach 84 bis 86°, bedeutend höher als der des Benzols. Das Dihydrobenzol ist eine benzolähnliche Flüssigkeit von lauchartigem Geruche, die an der Luft langsam verharzt und Permanganatlösung sofort entfärbt. Eisessigbromwasserstoffsäure gibt gesättigtes Hydrobromid als braunes Öl, Brom wird sofort entfärbt unter Bildung von kristallisierbarem, beständigem Tetrabromid; Jod verhält sich ebenso, mit Ausnahme, daß das Tetrajodid unbeständig ist. Amylnitrit und Salzsäure gaben nur Spuren eines kristallinischen Nitrosochlorides, gewöhnlich trat ebenso wie bei Behandlung mit Natriumnitrit und Eisessig Verharzung ein.

Sehr charakteristisch ist die blaue Färbung, die bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung des Dihydrobenzols entsteht. Konzentrierte Schwefelsäure allein bewirkt unter starker Wärmeentwickelung momentane Verharzung, Salpeterschwefelsäure oxydiert äußerst heftig (unter Feuererscheinung).

Herr Dr. Karl Hofmann hat die Güte gehabt, eine optische Untersuchung der blauen Farbe auszuführen, und teilt mir darüber folgendes mit:

„Die Färbung des Dihydrobenzols in alkoholischer Schwefelsäure ist abhängig von dem Mengenverhältnis des Alkohols zur Schwefelsäure. Wendet man dem Volum nach weniger Schwefelsäure als Alkohol an,

so ist die Färbung violett resp. rotviolett (wenn das Volum der Schwefelsäure wenig hinter dem des Alkohols zurücksteht). Am zweckmäßigsten wird ein Tropfen der Substanz in 5 ccm Alkohol gelöst und allmählich unter Kühlung 5 ccm Schwefelsäure zugefügt. Die Lösung ist so intensiv violettstichig rot gefärbt, daß sie zur spektroskopischen Untersuchung verdünnt werden muß. Es geschieht dies durch Zusatz eines abgekühlten Gemenges gleicher Volumina Alkohol und Schwefelsäure.

Hat man die Lösung bis zum doppelten Volum verdünnt, so gewahrt man im Spektrum einen schwachen Streifen im Rot mit $\lambda = 653$; von $\lambda = 614$ an (also von Ende Rot an) ist bis zum Violett alles Licht absorbiert.

Beim weiteren Verdünnen verschwindet der Streifen im Rot und das breite Absorptionsband löst sich auf zu zwei breiten Streifen, von denen der eine im Gelb, der andere im Grün liegt. Für ersteren liegt das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 576$ (Mittel aus 9 Beobachtungen, Temperatur 19⁰), für letzteren bei $\lambda = 526$ (Mittel aus 11 Beobachtungen, Temperatur 19⁰)."

Erhitzen des p-Dibromhexamethylens mit Anilin lieferte eine bei 200⁰ schmelzende kristallinische Substanz, wahrscheinlich zweifach phenyliertes p-Diamidohexamethylen, $C_6H_{10}(HNC_6H_5)_2$; auch alkoholisches Kali ist weniger als Chinolin zur Darstellung des Dihydrobenzols geeignet.

Tetrabromid des Dihydrobenzols.

Versetzt man in Chloroform gelöstes Dihydrobenzol mit einer Lösung von Brom in Chloroform unter Kühlung, bis die Färbung des Broms nicht mehr verschwindet, so hinterbleiben beim Verdunsten des Chloroforms schöne Kristalle des Tetrabromids, die in ein Öl (wahrscheinlich die cis-Form) eingebettet sind. Durch Waschen mit Alkohol und Umkristallisieren aus Chloroform erhält man das Tetrabromid in weißen, schön ausgebildeten Kristallen von oktaederähnlichem Habitus, die bei 184 bis 185⁰ schmelzen.

0,1941 g gaben 0,3647 g AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	80,00	79,75

Bei Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig wird unter starker Wärmeentwickelung Dihydrobenzol zurückgebildet.

Dijodid des Chinits, p-Dijodhexamethylen.

Das p-Dijodhexamethylen wird durch Erhitzen des Chinits mit rauchender Jodwasserstoffsäure, am besten im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur erhalten. Die trans-Form schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 144 bis 145⁰, die cis-Form ist flüssig.

Jodhydrin des Chinits (Jodcyklohexanol).

Das Jodhydrin des Chinits wurde nach vielen vergeblichen Versuchen, bei denen der Chinit entweder unverändert blieb oder sofort in das Dijodid überging, durch folgende Behandlung mit verdünnter Jodwasserstoffsäure erhalten. In dem Moment, wo beim Eindampfen einer Lösung von Chinit in überschüssiger, verdünnter Jodwasserstoffsäure (1 Tl. Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 mit 3 Tln. Wasser) die eintretende Trübung den Beginn der Dijodidbildung anzeigt, wird die Reaktion durch Zusatz von kaltem Wasser unterbrochen, das entstandene Gemisch von Dijodid und Jodhydrin mit Äther extrahiert, die ausgeätherte, jodwasserstoffsaure Lösung von neuem derselben Operation unterworfen und so fort, bis schließlich aller Chinit in die Jodderivate übergeführt ist. Zweckmäßig wird diese Operation in einer mit absteigendem Kühler verbundenen Retorte vorgenommen, durch deren Tubus mittelst eines eingesetzten Tropftrichters im Moment der Trübung kaltes Wasser oder bei späteren Operationen das Destillat vom vorhergehenden Male zugesetzt werden kann. Es werden so die bei der Destillation übergehende Jodwasserstoffsäure und geringe Mengen der Jodderivate wieder in den Prozeß zurückgebracht, so daß ein Zusatz von frischer Jodwasserstoffsäure kaum erforderlich ist. Nach etwa 30- bis 40maliger Wiederholung ist bei Anwendung von 5 g Chinit alles in Jodhydrin und Dijodid übergeführt. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterlassen nach Entfärbung mit Natriumbisulfit und Ausschütteln mit Natriumbicarbonat beim Abdampfen ein durch Jod schwach gefärbtes, aus einem Gemisch von Jodhydrin und Dijodid bestehendes Öl.

Tetrahydrophenol (Cyklohexenol).

Das durch fraktionierte Behandlung des Chinits mit Jodwasserstoffsäure erhaltene Gemisch von Jodhydrin und Dijodid wird ohne weitere Reinigung mit dem fünffachen Gewicht Chinolin destilliert und im Destillat das Chinolin durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser entfernt, wobei ein Teil des Alkohols in die Waschwässer geht, aus denen er durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat und durch Ausäthern gewonnen werden kann. Nach dem Trocknen über K_2CO_3 und Verjagen des Dihydrobenzols durch einen Luftstrom bei Wasserbadtemperatur siedet der Alkohol unter 716 mm Druck bei 163^0 (korr. 166^0 nach p-Xylol), also etwa 5^0 höher als das Oxyhexamethylen. Das Tetrahydrophenol bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit, zeigt besonders beim Erwärmen mit Wasser einen intensiven Geruch nach Caprylalkohol, ist in Wasser beträchtlich löslich und erstarrt auch in einer Kältemischung nicht. Permanganatlösung wird durch Zusatz eines Tropfens Tetrahydrophenol sofort reduziert. Von Beckmannscher Lösung wird es unter Selbsterwärmung und ähnlichen Erscheinungen wie beim Oxyhexamethylen oxydiert, ein Keton war jedoch nicht faßbar;

bei Anwendung ungefähr berechneter Menge Beckmannscher Lösung wurde viel Alkohol zurückgewonnen. Derselbe Alkohol entsteht auch beim Erwärmen des Jodhydrins mit wässerigem Alkali und ist an seinem intensiven Geruch leicht erkennbar.

Beim Erwärmen mit molekularer Menge Phenylcyanat tritt Reaktion ein, nach nochmaligem Aufkochen und Abkühlen erstarrt das Produkt allmählich zu einem Kristallbrei des Phenylurethans, das nach dem Waschen mit Ligroin aus verdünntem Alkohol in feinen Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 79° erhalten wird. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Ebenso wie das Tetrahydrophenol selbst wird es von Permanganatlösung sofort oxydiert.

Oxyhexamethylen (Cyklohexanol) aus Jodhydrin.

Wird das Gemisch von Jodhydrin und Dijodid in der fünf- bis zehnfachen Menge Eisessig gelöst und allmählich in der Kälte unter Umschütteln mit überschüssigem Zinkstaub versetzt, so tritt unter anfänglicher Selbsterwärmung bald Abscheidung von ZnJ_2 ein, die sich unter nur ganz geringer Wasserstoffentwickelung vermehrt. Nach etwa einem Tage ist bei Anwendung von 10 g Jodhydrin die Reduktion beendet; eine herausgenommene Probe zeigt nach dem Verdünnen mit Wasser, Ausschütteln mit Äther und Entfernen des im Äther gelösten Zinkjodids durch Schütteln mit Sodalösung keine Jodreaktion mit $AgNO_3$ und Salpetersäure mehr. Falls die letzten Spuren von Jod in der Kälte zu langsam herausgenommen werden, wird zum Schluß gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Die vom Zinkstaub und Zinkjodid abgesogene Flüssigkeit wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit calcinierter Soda neutralisiert und mit Dampf behandelt. Aus dem Destillat scheidet sich beim Sättigen mit Pottasche ein Öl aus, das zur Entfernung gleichzeitig gebildeter Acetylderivate mit Barytwasser am Rückflußkühler bis zur bleibenden alkalischen Reaktion gekocht, dann nach dem Ausfällen des Baryts mit Kohlensäure zur Oxydierung ungesättigter Substanzen in der Kälte unter Zusatz von etwas Sodalösung mit Permanganat behandelt wird, bis die Färbung eine Viertelstunde erhalten bleibt. Durch nochmaliges Übertreiben mit Wasserdampf, Aussalzen, Ausäthern, Trocknen und Verdunsten des Äthers und Destillieren über BaO erhält man das Oxyhexamethylen als ein bei niederer Temperatur kristallinisch erstarrendes, bei 16 bis 17° schmelzendes Öl vom Siedepunkt 157 bis 158° bei 716 mm (korr. 160 bis 161° nach p-Xylol). An der Luft zieht es Wasser an, wodurch sich der Schmelzpunkt erheblich erniedrigt. Es riecht wie Fuselöl und besitzt einen brennenden Geschmack. In Wasser weit löslicher als die entsprechenden Alkohole der Fettreihe, wird es durch K_2CO_3 aus seiner wässerigen Lösung ausgesalzen. Gegen Permanganat ist es in der Kälte völlig beständig, durch erwärmte Salpetersäure wird es heftig oxydiert und in Adipinsäure (Schmelzpunkt 147 bis 148°) übergeführt.

Acetyloxyhexamethylen wird durch zweistündiges Kochen des Oxyhexamethylens mit Essigsäureanhydrid als farbloses, nach Amylacetat riechendes Öl vom Siedepunkt 172 bis 174° bei 720 mm Druck (korr. 175 bis 177° nach p-Xylol) erhalten.

Das Phenylurethan des Oxyhexamethylens wird beim Aufkochen äquivalenter Mengen Phenylcyanat und Oxyhexamethylen gebildet. Das resultierende dicke Öl erstarrt allmählich zu einem Kristallbrei, aus dem durch Waschen mit Ligroin und Umkristallieren aus verdünntem Alkohol das Phenylurethan in derben Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 80 bis 81° erhalten wird. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und kann durch letzteres aus der Benzollösung gefällt werden. Gegen Permanganat ist es beständig.

Oxydation des Oxyhexamethylens zu Ketohexamethylen.

Beim Versetzen von 2 g Oxyhexamethylen mit 27 g Beckmannscher Chromsäuremischung (Lieb. Ann. **250**, 325) und Umschütteln steigt die Temperatur schnell auf etwa 53° unter sofortiger Bildung einer schwarzen Chromverbindung, die bei weiterem Steigen der Temperatur plötzlich zu einer braunen Masse zerfällt und dann unter Abscheidung des Ketohexamethylens zerfließt. Der ätherische Auszug, durch Schütteln mit Natronlauge und Wasser entfärbt, hinterläßt nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Verdampfen des Äthers ein Öl, das mit dem aus Pimelinsäure dargestellten Ketohexamethylen völlig identisch ist.

Ketohexamethylen aus Pimelinsäure[1]).

Die zur Darstellung von Ketohexamethylen erforderliche Pimelinsäure wird am besten nach der Perkinschen Methode[2]) aus Trimethylenbromid und Natriummalonsäureester erhalten. Die Ausbeute läßt sich beträchtlich erhöhen durch Anwendung von 4 Mol. Malonsäureäther auf 1 Mol. Trimethylenbromid und Zusetzen des Natriumäthylates zum Gemisch von Trimethylenbromid und Malonsäureäther, statt umgekehrt. Es werden so anstatt 70 g des rohen Pentantetracarbonsäureäthers etwa 140 g erhalten, von denen bei der Destillation unter 100 mm Druck etwa 120 g zwischen 200 und 300° übergehen. Die Überführung in Pimelinsäure geschieht am besten nach der von Volhard[3]) empfohlenen Methode von Bischoff und Hjelt[4]) durch Kochen mit Schwefelsäure (1 : 1). Pimelinsäure wird so in fast theoretischer Ausbeute als rasch erstarrendes Öl erhalten, das nach einmaligem Umkristallisieren rein ist. Die Darstellung des Pimelinsäureketons kann durch Destillation der Kalk- und Barytsalze oder der freien Säure mit

---

[1]) Vgl. Wislicenus und Mager, Lieb. Ann. **275**, 356. — [2]) Perkin, Ber. **18**, 3248; Journ. chem. soc. **51**, 240. — [3]) Volhard, Lieb. Ann. **267**, 80. — [4]) Ber. **21**, 2093.

Kalk, Baryt oder Natronkalk bewerkstelligt werden; die Destillation der freien Säure mit Kalk ist wegen Bequemlichkeit und guter Ausbeute am meisten zu empfehlen. Aus 20 g Pimelinsäure werden beim Erhitzen mit dem doppelten Gewicht fein gepulverten Ätzkalks 10 bis 12 g eines dunkel gefärbten, brenzlich riechenden Öles erhalten, das beim Durchschütteln mit überschüssiger 40 proz. Natriumbisulfitlösung unter starker Erwärmung zu einem Brei der in glänzenden Blättchen abgeschiedenen Bisulfitverbindung erstarrt. Zur Entfernung der Nebenprodukte wird die ziemlich schwer lösliche Bisulfitverbindung am besten in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Durch Kochen mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler wird dann das Keton aus der Bisulfitverbindung regeneriert, durch Ammonsulfat ausgesalzen und durch Äther extrahiert. Der ätherische Auszug hinterläßt nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat und Abdunsten des Äthers das Ketohexamethylen als leichtflüssiges, farbloses Öl, von eigentümlichem aceton- und pfefferminzähnlichem Geruch, das unter 716 mm Druck konstant bei 152 bis 153° (korr. nach p-Xylol 155 bis 156°) siedet und in allen Eigenschaften mit dem durch Oxydation aus dem Oxyhexamethylen erhaltenen Keton übereinstimmt. Es bleibt auch in der Kältemischung flüssig und besitzt bei 21° ungefähr das spez. Gew. 0,952. In Wasser ist es nicht unerheblich löslich, wird durch Ammoniumsulfat ausgesalzen. Die Ausbeute beträgt 40 bis 50 Proz. der Theorie. Durch Überführbarkeit in Hydrocarbazol erwies sich das Pimelinsäureketon als identisch mit dem von Drechsel[1]) durch Elektrolyse von Phenol mit Wechselströmen, wenn auch nicht völlig rein erhaltenen Hydrophenoketon. Die von Drechsel beobachtete Färbung mit Millonschem Reagens zeigt das reine Ketohexamethylen nicht, wohl aber die ölige, gelbbraune, in viel Wasser lösliche Fällung auf Zusatz von Bromwasser.

Die Überführung des Ketons in Cyanhydrin, Oxycarbonsäure und Isonitrosoketon gelingt leicht, wurde jedoch nicht weiter verfolgt.

Oxydation zu Adipinsäure. Beim Erwärmen des Ketohexamethylens mit mäßig verdünnter Salpetersäure tritt mit explosionsartiger Heftigkeit Oxydation ein; beim Erkalten kristallisiert Adipinsäure aus, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser durch den Schmelzpunkt 148 bis 149° und durch das aus der Ammonsalzlösung grün gefällte, beim Stehen unter Wasser in himmelblaue Kristalle übergehende Kupfersalz identifiziert wurde.

Ketohexamethylenoxim wird in theoretischer Ausbeute erhalten, wenn die alkoholische Lösung von 1 Mol. Keton mit 1,5 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und etwas mehr als der berechneten Menge Bicarbonat auf dem Wasserbade verdampft wird. Wird der Rückstand in Äther aufgenommen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und aus warmem

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 38, 68.

Petroläther umkristallisiert, so erhält man das Oxim in kleinen, stark lichtbrechenden, sechsseitigen Prismen. Es schmilzt bei 88°, besitzt einen schwachen, campherähnlichen Geruch, ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Äther sehr leicht; in Ligroin schwer löslich. Beim Erwärmen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure wird das Keton zurückgebildet.

0,3136 g gaben 35,1 ccm Stickgas bei 10° und 713 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	12,39	12,72

Hexamethylenamin.

Ein Versuch, nach Analogie der Menthyl-, Bornyl- und Fenchylamindarstellung aus den entsprechenden Ketonen durch Erhitzen mit Ammoniumformiat im Rohre auf 190 bis 200° zum Hexamethylenamin zu gelangen, führte zu einer stark coniinähnlich riechenden, an der Luft begierig Kohlensäure unter Bildung eines kristallinischen Carbonates anziehenden Basis, die nicht konstant über 200° siedete, ein in Wasser sehr schwer lösliches Chlorhydrat bildete und offenbar ein Kondensationsprodukt darstellt.

Das Hexamethylenamin wird in fast quantitativer Ausbeute durch Reduktion des Oxims mit Natrium und Alkohol erhalten. 25 g Natrium wurden in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben mit einer Lösung von 5 g Oxim in 200 g absolutem Alkohol übergossen, die Lösung des Natriums nach Beendigung der stürmischen Reaktion durch Erwärmen zu Ende geführt. Die bei der Behandlung mit Wasserdampf übergehende, alkoholisch wässerige Lösung des Amins wurde nach dem Ansäuern mit HCl auf dem Wasserbade stark eingeengt, die durch Natron abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen, über KOH getrocknet und im Wasserstoffstrome destilliert, wobei sie unter 717 mm Druck bei 130 bis 131° (korr. nach p-Xylol 133 bis 134°) unzersetzt überging.

Das freie Hexamethylenamin ist eine farblose, stark coniinähnlich riechende Flüssigkeit, die begierig Kohlensäure aus der Luft unter Bildung eines kristallinischen Carbonates anzieht. In Wasser ist es nur wenig löslich.

Das Chlorhydrat fällt beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als weißes, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches, kristallinisches Pulver aus, das nach dem Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther den Schmelzpunkt 204° zeigt.

Bei der Titrierung verbrauchten 0,3457 g Chlorhydrat 25,45 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

	Berechnet	Gefunden
Cl	26,19	26,13

Eisenchlorid erzeugt keine Färbung in einer Lösung des Chlorhydrats. Das Platinchloriddoppelsalz ist leicht löslich, das Goldsalz scheidet sich auf Zusatz von wässeriger $AuCl_3$-Lösung zur Lösung des Chlorhydrates in gelben Blättchen aus. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser rein erhalten, schmilzt es bei 190 bis 191° unter vorhergehender Braunfärbung, zersetzt sich bei 200°.

0,1591 g verloren im Exsiccator oder bei 120° 0,0056 H_2O und gaben 0,0688 Au.

	Berechnet für 1 Mol. H_2O	Gefunden
	3,94	3,52
	Berechnet für wasserfreies Salz	Gefunden
Au	44,84	44,82

Acetylhexamethylenamin wird durch kurzes Erwärmen der freien Base mit Essigsäureanhydrid erhalten. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert es in langen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 104°.

Benzoylhexamethylenamin, nach der Schotten-Baumannschen Methode erhalten, bildet nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 147°.

Der Phenylharnstoff des Hexamethylenamins wird beim Mischen äquivalenter Mengen von Phenylcyanat und freier Base in trockenem Äther sofort abgeschieden und durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 180° erhalten.

Der Phenylthioharnstoff, ebenso mittelst Phenylsenföl dargestellt, kristallisiert aus absolutem Alkohol in vierseitigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 147 bis 148°.

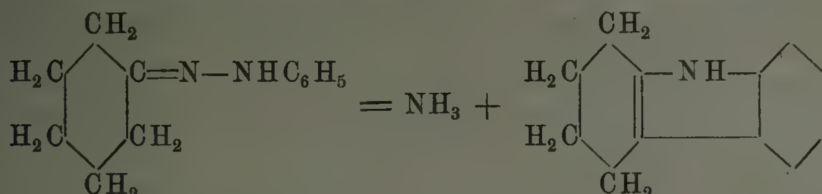
Schwefelkohlenstoff erzeugt in der ätherischen Lösung der Base momentan eine weiße, kristallinische Fällung des dithiocarbaminsauren Salzes.

Ketohexamethylen und Phenylhydrazin.

Eine Mischung äquivalenter Mengen Ketohexamethylen mit Phenylhydrazin erstarrt nach anfänglicher Selbsterwärmung sehr bald zu einem schneeweißen Kristallkuchen des Phenylhydrazons. Durch Ausspritzen der Lösung in warmem absolutem Alkohol bis zu beginnender Trübung wird das Phenylhydrazon in feinen, weißen Nädelchen erhalten, die bei 74 bis 77° nach vorherigem Erweichen unter Zersetzung schmelzen. An der Luft, schneller noch im Vakuum über Schwefelsäure zerfließt das Hydrazon nach einiger Zeit zu einer braunen Masse.

Beim Erwärmen des Hydrazons mit Mineralsäuren tritt zunächst Lösung, sehr bald aber Abscheidung eines rötlich gefärbten Öles ein, das beim Abkühlen kristallinisch erstarrt. Durch Umkristallisieren aus 50 proz. Alkohol wird es in glänzenden Blättchen oder undeutlichen Kristallen vom Schmelzpunkt 114° erhalten. Der Körper ist offenbar identisch mit dem von Drechsel aus dem Phenylhydrazon des Hydro-

phenoketons gewonnenen Hydrophenanilid. Ich [1]) habe an anderer Stelle die von Drechsel anfangs aufgestellte, auf Grund einer Schmelzpunktdifferenz wieder verworfene Ansicht, daß das Hydrophenanilid identisch mit dem von Graebe und Glaser [2]) erhaltenen Hydrocarbazol sei, wieder zur Geltung gebracht und eine ähnliche, der Indolsynthese von Emil Fischer aus Phenylhydrazonen entsprechende Bildung eines hydrierten Carbazolderivates bei der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf das Phenylhydrazon der Ketohexahydrobenzoesäure beobachtet. Die Reaktion verläuft offenbar nach folgender Gleichung:



In der Tat zeigt das Einwirkungsprodukt verdünnter Mineralsäuren auf Ketohexamethylenphenylhydrazon alle Eigenschaften des Hydrocarbazols von Graebe und Glaser, nur wurde der Schmelzpunkt selbst nach wiederholtem Umkristallisieren bei 114⁰ gefunden gegen 120⁰ bei Graebe und 109⁰ bei Drechsel.

0,2681 g gaben 19,6 ccm Stickgas bei 12⁰ und 724 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N$	Gefunden
N	8,19	8,24

Die von Graebe und Glaser angegebene Reduktion durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure führte, wie zu erwarten, zum Carbazolin, das durch den Schmelzpunkt, seine stark basischen Eigenschaften und den Mangel einer Pikrinsäureverbindung identifiziert wurde.

Die synthetische Darstellung des Tetrahydrocarbazols führt daher zu derselben Formel, welche Zanetti (Ber. **26**, 2006) jüngst auf analytischem Wege ermittelt hat.

Reduktion des Ketohexamethylens zum Alkohol.

Die Reduktion des Ketohexamethylens gelingt leicht durch Einwirkung von Natrium auf die feuchte ätherische Lösung desselben. Das Keton wird in der zehnfachen Menge Äther gelöst, mit einem gleichen Volum Wasser vermischt und unter Umschütteln und Kühlen allmählich mit einem Überschuß metallischen Natriums in kleinen Stücken versetzt, bis eine herausgenommene Probe mit essigsaurem Phenylhydrazin oder Natriumbisulfitlösung keine Fällung mehr gibt, wozu in der Regel die zweifache theoretische Menge an Natrium ausreichte. Nach dem Abheben und Trocknen der ätherischen Lösung über Pottasche bleibt beim Verdampfen des Äthers das Oxyhexamethylen in theoretischer Ausbeute

---

[1]) Ber. **22**, 2184. — [2]) Lieb. Ann. **163**, 358.

zurück und geht vollständig unter 716 mm Druck bei 157 bis 158° über. Höher siedende Nebenprodukte wurden fast gar nicht erhalten. In allen Eigenschaften ist es identisch mit dem aus dem Jodhydrin des Chinits durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhaltenen Alkohol.

Monobromhexamethylen und Monojodhexamethylen.

Einstündiges Erwärmen des Oxyhexamethylens mit etwa fünffachem Volumen rauchender Brom- resp. Jodwasserstoffsäure im Rohre auf Wasserbadtemperatur führt zu den Monohalogenderivaten des Hexamethylens, die ebenso wie die aus dem Chinit erhaltenen Dihalogenderivate isoliert werden.

Das Monobromhexamethylen ist eine wasserhelle, schwere Flüssigkeit, die bei 714 mm Druck unter ganz geringer Zersetzung bei 162 bis 163° (korr. nach p-Xylol 165 bis 166°) siedet.

0,2173 g gaben 0,2515 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	49,08	48,24

Das Monojodhexamethylen ist ein schweres bei etwa 180° unter geringer Zersetzung siedendes Öl.

Tetrahydrobenzol.

Beim Erwärmen einer Mischung von 1 Tl. Monobromhexamethylen mit 5 Tln. Chinolin tritt bei 180 bis 190° Reaktion ein, und es destilliert bei ganz allmählicher Erhöhung der Temperatur bis zum Siedepunkte des Chinolins neben Chinolin Tetrahydrobenzol, das jedoch noch geringe Mengen unzerlegt übergegangenen Monobromhexamethylens enthält. Es gelingt nicht, das Brom durch nochmalige Destillation über Chinolin zu entfernen. Werden jedoch die Dämpfe durch siedendes Chinolin geleitet, so ist das Destillat bromfrei. Nach Entfernung des Chinolins durch mehrfaches Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser und Trocknen über Kali siedet das Tetrahydrobenzol unter 715 mm Druck bei 80 bis 82° (korr. nach Benzol 82 bis 84°). Ebenso wie das Dihydrobenzol ist es eine farblose, schwächer lauchartig, petroleumähnlich riechende Flüssigkeit, die auch bei längerem Stehen kaum verharzt und von konzentrierter Schwefel- oder Salpeterschwefelsäure viel weniger heftig als Dihydrobenzol angegriffen wird. Scharf unterscheidet sich das Tetrahydrobenzol vom Dihydrobenzol dadurch, daß seine Lösung in Alkohol durch konzentrierte Schwefelsäure nur gelb, nicht blau gefärbt wird. Mit Brom bildet es ein flüssiges Dibromid.

Dibromid des Tetrahydrobenzols. Beim Versetzen einer Chloroformlösung des Tetrahydrobenzols in der Kälte mit Brom in Chloroform tritt ohne Bromwasserstoffentwickelung momentane Entfärbung des Broms ein, bis die Farbe nach Aufnahme von 2 At. Brom

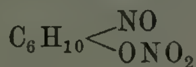
bestehen bleibt. Beim Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt das Dibromid als ziemlich leicht flüssiges, bei 215 bis 220° (713 mm Druck) unter geringer Zersetzung siedendes Öl in theoretischer Menge. Sowohl beim Destillieren mit Chinolin als beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig wird Tetrahydrobenzol zurückgebildet.

Nitrosochlorid des Tetrahydrobenzols.

Wird eine Mischung von etwa gleichen Teilen Tetrahydrobenzol, Ligroin und Äthylnitrit unter Kühlung im Kältegemisch tropfenweise mit 33 proz. Salzsäure versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit das Nitrosochlorid in feinen, weißen Nädelchen ab, die sich bei längerem Stehen noch vermehren. Etwas bessere, immerhin nur einen kleinen Bruchteil der Theorie betragende Ausbeute erhält man bei allmählichem Zusatz von einem Volum 33 proz. Salzsäure zu einer gut gekühlten Mischung von einem Volum Tetrahydrobenzol mit einem Volum Ligroin und $1^1/_2$ bis 2 Volumen Amylnitrit. Ähnliche Ausbeute erzielt man auch nach der von Sicker und Kremers[1]) angegebenen Methode unter Eisessigzusatz.

Nach dem Reinigen durch Lösen in wenig Chloroform und Fällen mit Methylalkohol aus Äther umkristallisiert, schmilzt das Nitrosochlorid bei 152 bis 153° unter Zersetzung. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es sehr beständig und bleibt auch bei Berührung mit sauren Flüssigkeiten unverändert. Umkristallisieren aus heißen Lösungsmitteln bringt geringe Zersetzung hervor, der Chlorgehalt eines so umkristallisierten Produktes wurde etwas zu klein gefunden. In verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge ist es unlöslich, durch Erwärmen mit Anilin wird kein Amidoazobenzol gebildet.

Tetrahydrobenzol-nitrosat,



$$C_6H_{10}{<}^{NO}_{ONO_2}$$

Bildet sich nach der von Wallach[2]) zur Darstellung von Amylennitrosat angegebenen Methode, wenn zu einer im Kältegemisch gekühlten Mischung von 1 g Tetrahydrobenzol, 1,5 g Amylnitrit und 2 g Eisessig tropfenweise unter Umschütteln 1 ccm konzentrierter HNO_3 zugesetzt wird. Bei Zusatz von Ligroin und Wasser tritt nach mehrstündigem Stehen reichliche Abscheidung von weißen Kristallnadeln ein, die, durch Lösen in wenig Chloroform und Fällen mit Methylalkohol gereinigt, bei 150° unter momentaner Zersetzung und starker Bräunung schmelzen. Im trockenen, wie auch im feuchten Zustande ist das Nitrosat außerordentlich beständig, die Reinheit der durch Methylalkohol aus

---

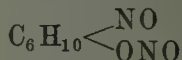
[1]) Americ. chem. journ. **14**, 232. — [2]) Lieb. Ann. **245**, 243.

der Chloroformlösung gefällten Substanz wurde durch eine Stickstoffbestimmung bewiesen.

0,1142 g gaben 17,3 ccm Stickgas bei 20° und 719 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	16,09	16,30

Tetrahydrobenzol-nitrosit,



Das Nitrosit des Tetrahydrobenzols wird sowohl nach der für Phellandren- als Terpinennitrosit angegebenen Methode nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten, die sich durch Abänderung der Versuchsbedingungen nicht hat vergrößern lassen. Es wird eine konzentrierte wässerige Lösung von 1 g Natriumnitrit mit einem Gemisch von 1 g Tetrahydrobenzol und 1 g Ligroin überschichtet und allmählich unter Umschütteln und guter Kühlung mit 1 ccm Eisessig versetzt, wobei sehr bald Abscheidung weißer Flocken des Nitrosits eintritt, die sich bei weiterem Zusatz von Natriumnitritlösung und Eisessig und mehrtägigem Stehen noch vermehren. Auch wenn analog der Terpinennitrositdarstellung 1 g Tetrahydrobenzol mit 1 g Eisessig und 2 g Wasser unter Kühlung im Kältegemisch und Umschütteln allmählich mit einer konzentrierten Lösung von Natriumnitrit versetzt wird, vergrößert sich die Ausbeute nicht.

Das nach einer dieser Methoden erhaltene Nitrosit schmilzt nach dem Reinigen durch Fällen mit Methylalkohol aus der Lösung in Chloroform bei circa 150° unter Zersetzung. Besonders im unreinen Zustande ist es weniger beständig als das Nitrosochlorid und Nitrosat. Wie diese wird es von Chloroform sehr leicht aufgenommen und durch Methylalkohol gefällt, in Benzol ist es löslich.

Hexamethylen aus Monojodhexamethylen. Cyklohexan, C_6H_{12}.

Wird das Monojodhexamethylen nach der bei Überführung des Jodhydrins in Oxyhexamethylen beschriebenen Methode in Eisessiglösung mit Zinkstaub reduziert, so geht nach anfänglicher Selbsterwärmung der Ersatz des Jods durch Wasserstoff nur sehr langsam vor sich und wird zweckmäßig nach eintägiger Dauer durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade auf 25 bis 30° befördert. Nach dem Absaugen vom Zinkstaub, Übersättigen mit Natronlauge und Übertreiben mit Wasserdampf wird der vom Destillat abgehobene Kohlenwasserstoff, wenn erforderlich, durch Leiten seiner Dämpfe durch siedendes Chinolin völlig von beigemengtem Jodhexamethylen befreit. Nach der Isolierung wird der gesättigte Kohlenwasserstoff dann durch Oxydation mit 3 proz.

wässeriger Permanganatlösung in der Kälte, bis die Farbe bei fleißigem Umschütteln $^1/_4$ Stunde bestehen bleibt, von allen ungesättigten Nebenprodukten getrennt, nach dem Lösen des Manganhyperoxydes durch Natriumbisulfitlösung und Waschen mit Wasser abgehoben, mit KOH getrocknet und über Natrium destilliert. Wie die übrigen hydrierten Benzole ist das Hexamethylen eine petroleumartig riechende, wasserklare Flüssigkeit. Der Siedepunkt liegt bei 77 bis $77^1/_2{}^0$ unter 718 mm Druck (korr. nach Benzol 79 bis $79^1/_2{}^0$), mithin etwa 1^0 niedriger als der des Benzols.

Da der so erhaltene Kohlenwasserstoff gegen Permanganat völlig beständig ist, Brom in der Kälte nicht aufnimmt und von Salpeter- und Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen wird, so liegt offenbar der gesättigte Kohlenwasserstoff, d. h., da Ringsprengung nicht erfolgt sein kann, Hexamethylen oder Cyclohexan vor, wenn auch der Siedepunkt von dem gewöhnlich angegebenen um etwa 10^0 abweicht. —

Die wichtigsten Resultate der vorstehenden Untersuchung sind folgende:

Das Diketohexamethylen kann zu einem doppelten Alkohol, dem Chinit, reduziert werden, welcher in zwei geometrisch verschiedenen Formen auftritt. Im Chinit können die beiden Hydroxylgruppen durch zwei Halogenatome ersetzt werden, die so entstandenen Dibromide verlieren beim Erhitzen mit Chinolin 2 Mol. Halogenwasserstoff unter Bildung des Dihydrobenzols. Das Dihydrobenzol verhält sich den Terpenen ähnlich, verharzt an der Luft, löst sich wie Sylvestren mit blauvioletter Farbe in alkoholischer Schwefelsäure und gibt ein schön kristallisierendes Tetrabromid. Durch vorsichtiges Behandeln des Chinits mit Jodwasserstoff erhält man das Jodhydrin, welches durch Reduktion den einfachen Alkohol des Hexamethylens als ein in der Kälte kristallisierendes, nach Fuselöl riechendes Öl liefert. Dieser Alkohol wird durch Chromsäure in das einfache Keton des Hexamethylens verwandelt, welches ebenso auch durch Destillation des Kalksalzes der Normalpimelinsäure gewonnen werden kann.

Johannes Wislicenus[1]) hat einige Monate nach meiner vorläufigen Mitteilung über diesen Gegenstand[2]) die Bildung dieses Ketons bei der Destillation des pimelinsauren Kalkes nach einer schon im Jahre 1890 von seinem Schüler Mager angefertigten Dissertation beschrieben. Die Angaben Magers stimmen mit meinen Beobachtungen vollständig überein.

Aus dem Alkohol des Hexamethylens wurde darauf das Bromid dargestellt und dieses mit Chinolin destilliert. Das so gewonnene Tetrahydrobenzol riecht zwar dem Dihydrobenzol ähnlich lauchartig, ist aber viel beständiger und ausgezeichnet durch die größere Leichtigkeit, mit

---

[1]) Lieb. Ann. 275, 356. — [2]) Ber. 26, 229.

der es sich zu Nitrosochlorid, Salpetersäure und salpetriger Säure addiert. Mit Schwefelsäure färbt es sich nicht violett.

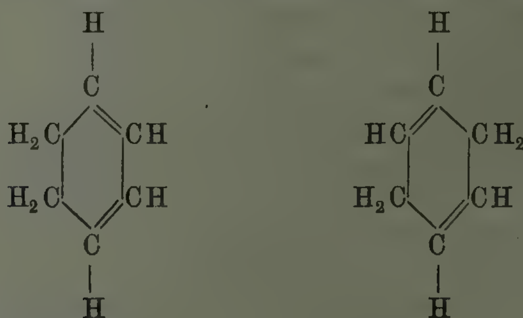
Schließlich wurde das Jodid des Hexamethylenalkohols zu dem Hexahydrobenzol reduziert.

Die im vorstehenden beschriebenen Substanzen lassen sich zum größten Teil als Reduktionsprodukte des Benzols und seiner Derivate betrachten. Die folgende Tabelle zeigt diese Beziehungen in übersichtlicher Weise. Die Bezeichnung Di-, Tetra-, Hexa- soll heißen Dihydro- usw.

Benzol	Di-	Tetra-	Hexa-
Brombenzol	—	—	Hexa-
Jodbenzol	—	—	Hexa-
Paradibrombenzol	—	—	Hexa-
Paradijodbenzol	—	—	Hexa-
Phenol	—	Tetra-	Hexa-
Parajodphenol	—	—	Hexa-
Hydrochinon	—	—	Hexa-
Anilin	—	—	Hexa-
Paraphenylendiamin [1]	—	—	Hexa-

Die nicht in Beziehung zu einem Benzolabkömmling stehenden Derivate sind eigentlich nur die Ketone mit ihren Abkömmlingen, nämlich das Mono- und das Paradiketon des Hexamethylens.

Von den hydrierten Benzolen fehlt jetzt der Theorie nach nur ein isomeres Dihydrobenzol, da das beschriebene, dem Verhalten nach, einheitlich zu sein scheint. Es bleibt aber noch dahingestellt, ob dasselbe der ersten oder der zweiten von folgenden Formeln entspricht:



Was die Beziehung zu den Terpenen betrifft, so ist bemerkenswert, daß das Tetrahydrobenzol die für die meisten Terpene charakteristischen kristallinischen Verbindungen — Nitrosochlorid, Nitrosit und Nitrosat — mit Leichtigkeit gibt, während das Dihydrobenzol dies nur schwierig oder gar nicht tut. So weit unsere Kenntnisse auf dem Terpengebiete reichen, sind die beschriebenen Hydrobenzolkörper die Muttersubstanzen von folgenden Derivaten der Terpenreihe:

---

[1]) Baeyer und Noyes, Ber. 22, 2171.

Dihydrobenzol	Terpen?
Tetrahydrobenzol	Menthen.
Hexahydrobenzol	Hexahydrocymol.
Chinit	Terpin.
Dibromid des Chinits	Dihydrobromid des Limonens.
Tetrahydrophenol	Terpineol.
Hexahydrophenol	Menthol.
Ketohexamethylen	Menthon.
Bromhexamethylen	Menthylbromid.

Die neue Nomenklatur eignet sich vortrefflich zur Bezeichnung der hydrierten Benzole, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Hexahydrobenzol	Cyklohexan.
Tetrahydrobenzol	Cyklohexen.
Dihydrobenzol	Cyklohexadiën.
Hexahydrophenol	Cyklohexanol.
Tetrahydrophenol	Cyklohexenol.
Hexahydrohydrochinon	Cyklohexandiol.
Ketohexamethylen	Cyklohexanon.
Diketohexamethylen	Cyklohexandion.

In bezug auf die physikalischen Eigenschaften der Hydrobenzole liegen Bestimmungen der Siedepunkte, der Verbrennungswärmen von Prof. Stohmann und des optischen Verhaltens von Prof. Brühl vor. Letzterer wird seine Beobachtungen, wie ich einer freundlichen Mitteilung entnehme, demnächst veröffentlichen, Herr Prof. Stohmann hat dies schon getan [1]).

Derselbe sagt: „Das Resultat steht durchaus im Einklange mit unseren früheren Beobachtungen, und auf Grund der thermischen Verhältnisse müssen wir zu dem Schlusse kommen: Im Benzolkerne können nicht drei gleichwertige Doppelbindungen (d. h. Doppelbindungen, welche denen der ungesättigten Verbindungen der Fettreihe gleichwertig sind [B.]) vorhanden sein. Die Bindungen sind am festesten im intakten Benzolkerne, am lockersten bei den Di- und Tetrahydroverbindungen und erreichen in den Hexahydroverbindungen wieder einen großen Grad von Stabilität, der aber dem des ursprünglichen Kernes nicht gleichkommt."

Das Resultat der thermo-chemischen Forschung steht daher, wie Stohmann sagt, im vollsten Einklange mit dem rein chemischen.

Auch in seinem chemischen Verhalten erscheint das Benzol als ein Kern von außergewöhnlicher Festigkeit, der aber bei der Hydrierung zunächst ein ebenso unbeständiges Gebilde liefert, welches zwei doppelte Bindungen enthält. Die weitere Hydrierung führt dann in zwei fast gleichwertigen Schritten durch Reduktion je einer doppelten Bindung erst zum Tetrahydro-, dann zum Hexahydrobenzol. Eine weitere Zufuhr von Wasserstoff ist endlich nur durch Sprengung des Ringes möglich,

---

[1]) Berichte der mathem.-phys. Klasse der Königl. Sächs. Ges. d. Wissenschaften. Juli 1893.

wodurch das Hexan, ein Körper von ganz anderer Konstitution, erzeugt wird.

Diese chemischen Beziehungen spiegeln sich nun nicht nur in dem thermischen Verhalten, sondern auch in den Siedepunkten auf das Deutlichste ab. Wenn letztere auch noch nicht ganz genau festgestellt werden konnten, so genügen doch die annähernden Zahlen, um ein Bild von diesen Verhältnissen zu geben.

Während der Siedepunkt bei Reduktionen im allgemeinen fällt, steigt er bei der Reduktion von Benzol zu Dihydrobenzol um nahezu 5°. Die weiteren Reduktionen sind mit einer kleinen Abnahme des Siedepunktes verbunden, so daß das Hexahydrobenzol entgegen der bisherigen Annahme nur etwa 1° niedriger siedet als das Benzol. Die Sprengung des Ringes ist dagegen mit einer sehr starken Siedepunktsabnahme verknüpft, indem das Hexan um 10° niedriger siedet als das Hexahydrobenzol.

Im folgenden habe ich die Angaben Stohmanns mit den von mir beobachteten Siedepunkten zu einer Tabelle vereinigt.

	Verbrennungswärmen	Siedepunkte
C_6H_6	779,8 Cal.	80,4°
C_6H_8	848,0 „	84—86°
C_6H_{10}	892,0 „	82—84°
C_6H_{12}	933,2 „	79—79,5°
C_6H_{14}	991,2 „	69°

Die aus diesen Zahlen berechneten Differenzen müßten gleich sein, wenn die Übergänge gleicher Natur wären. Die Größe der Unterschiede der Differenzen drückt daher auch die Größe der Verschiedenheit der mit der Reduktion verbundenen Vorgänge aus:

	Erhöhung der Verbrennungswärmen	Erhöhung und Erniedrigung der Siedepunkte	
Benzol zu Dihydro-	68,2 Cal.	+ 5°	annähernd.
Dihydro- zu Tetra-	44,0 „	— 2,5°	
Tetra- zu Hexa-	41,2 „	— 3,5°	
Hexa- zu Hexan	58,0 „	— 10°	

Bei dieser Untersuchung habe ich mich der ausgezeichneten Unterstützung der Herren Dr. Rupe und Dr. Diekmann zu erfreuen gehabt, wofür ich den beiden Herren meinen wärmsten Dank ausspreche.

IX.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE TERPENE.

---

212. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Erste vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 26, 820 [1893].)

Das Studium der Terpene und ihrer Derivate hat Wallach und andere Chemiker zu der Ansicht geführt, daß eine Klasse derselben aus Reduktionsprodukten des Cymols, sowie aus Substitutionsprodukten dieser Kohlenwasserstoffe besteht. Als Hauptrepräsentanten mögen folgende Substanzen aufgeführt werden:

Hexahydrocymol: Menthol, Terpin.
Tetrahydrocymol: Terpineol, Dihydrocarveol.
Dihydrocymol: Limonen, Carvol.

Nachdem dann durch meine Untersuchungen über die Hydroterephtalsäuren der Beweis geführt war, daß die Tetra- und Dihydroterephtalsäuren je eine oder je zwei doppelte Bindungen enthalten, konnte nicht mehr bezweifelt werden, daß dieser Satz auch für die entsprechenden Derivate des Cymols Gültigkeit hat, und es war damit die Aussicht eröffnet, auf dem bei dem Studium der Hydroterephtalsäuren eingeschlagenen Wege auch zur Aufklärung der Konstitution dieser Klasse von Terpenen zu gelangen.

Der leitende Gedanke bei dem Studium der Hydroterephtalsäuren war folgender. Da die Tetrahydrosäuren einfacher konstituiert sind als die Dihydrosäuren, und da die Dihydrosäuren paarweise dieselben doppelten Bindungen enthalten, welche in den Tetrahydrosäuren einzeln vorkommen, so muß man letztere zuerst studieren. Um ferner zu den Tetrahydrosäuren von bestimmbarer Konstitution zu gelangen, muß man von Monosubstitutionsprodukten der Hexahydrosäure ausgehen, deren Natur bekannt ist. Als solches wurde die durch Substitution erhaltene α-Monobromhexahydroterephtalsäure gewählt. Diese Säure war daher der eigentliche Ausgangspunkt für die Arbeit. Sie führte zunächst zu der Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure, welche die doppelte Bindung in der α, β-Stellung enthält, und sodann durch geeignete Kombination der Methoden zu den übrigen Hydrosäuren.

Einen analogen Ausgangspunkt für das Studium der Hydrocymolderivate würde man erhalten, wenn es gelänge, das Carvol vollständig

zu einem gesättigten Alkohol zu reduzieren, da die Stellung des Sauerstoffs in demselben durch Überführung in Carvacrol und Orthokresol bekannt ist. Dieser Alkohol — das Tetrahydrocarveol — ist im folgenden beschrieben. Derselbe ist mit dem Menthol stellungsisomer. Da beide Alkohole sekundär sind, und es nur zwei sekundäre Alkohole des Hexahydrocymols gibt, so ist damit auch die Stellung des Hydroxyls im Menthol bestimmt.

I. Carvolgruppe.

Leuckart hat durch Behandlung des Carvols in alkoholischer Lösung mit Natrium einen Alkohol erhalten, welcher sich nach Wallachs Untersuchungen vom Tetrahydrocymol ableitet, und den er daher Dihydrocarveol nannte. Dieser noch ungesättigte Alkohol läßt sich in Form des Acetats durch Addition von Jodwasserstoff und Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig in das Acetat des gesättigten Alkohols überführen.

Dihydrocarveolacetat.

Kocht man Dihydrocarveol mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang, so bildet sich das Acetat als eine leicht bewegliche, bei 232 bis 234° korr. siedende Flüssigkeit. Dieselbe wird von Permanganat sofort zerstört.

Reduktion des Dihydrocarveolacetats.

Das Acetat addiert sofort Jodwasserstoff in Eisessiglösung und bildet eine gesättigte Verbindung. Das Acetat wurde in der gleichen Menge Eisessig gelöst, mit einer Lösung von trockenem Jodwasserstoff in Eisessig, welche $1^1/_2$ Mol. des ersteren enthielt, versetzt, und mit Wasser gefällt. Das durch Ausäthern und Waschen gewonnene Jodhydrat wurde darauf ohne Entfernung des Äthers — um eine Zersetzung zu vermeiden — in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und Zinkstaub in sehr kleinen Portionen eingetragen mit der Vorsicht, daß die Temperatur nie über 25° stieg. Anfangs wurde geschüttelt, schließlich ließ man, als beim Eintragen von Zinkstaub nicht mehr eine Erwärmung zu bemerken war, mit einem Überschuß desselben über Nacht stehen, wodurch eine vollständige Entjodung erzielt wurde. Das nach dem Ausäthern mit verdünnter Natronlauge gewaschene Produkt besteht aus unreinem Tetrahydrocarveolacetat, welches sich bei der Destillation zersetzt. Zur Reinigung wurde es zunächst verseift, indem in die kochende alkoholische Lösung alkoholisches Kali in kleinen Portionen eingetragen wurde, bis die Reaktion 10 Minuten alkalisch blieb. Der ausgeätherte Alkohol wurde sodann zur Entfernung von ungesättigten Verbindungen in ätherischer Lösung mit Permanganatlösung geschüttelt, bis die violette Farbe längere Zeit stehen blieb, und sodann nach geeigneter Behandlung der Äther abdestilliert. Da der so gewonnene

gesättigte Alkohol sich auffallenderweise bei der Destillation unter Bildung von ungesättigten Produkten zersetzt, wurde der Alkohol behufs Reinigung schließlich in das Keton verwandelt.

Tetrahydrocarvol.

Schüttelt man den Alkohol nach Beckmanns[1]) vortrefflicher Methode mit einem Gemisch von 60 Tln. Kaliumdichromat, 50 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und 300 Tln. Wasser, so treten dieselben Erscheinungen auf wie bei Anwendung von Menthol, indem sich zuerst eine schwarze, feste Chromverbindung bildet, welche sich beim Steigen der Temperatur unter Ketonbildung verflüssigt. Das so erhaltene Keton verbindet sich leicht mit Natriumbisulfit zu einer Kristallmasse, aus der man nach dem Waschen mit Äther das Keton durch Erwärmen mit Sodalösung regenerieren kann.

Das Tetrahydrocarvol siedet bei 222 bis 223° korr. und bezogen auf den Siedepunkt 228° für Carvol. Es riecht schwach nach Kümmel und ist in alkoholischer Lösung zwei Minuten gegen Permanganat beständig.

Die Bisulfitverbindung ist so unbeständig, daß sie schon durch kaltes Wasser zersetzt wird. Das Oxim kristallisiert in Nadeln und schmilzt bei 99 bis 101°.

Dihydrocarvol.

Bei dieser Gelegenheit habe ich mir auch das Verhalten des Dihydrocarveols gegen die Beckmannsche Mischung angesehen. Es treten dabei dieselben Erscheinungen auf, und namentlich bildet sich auch das schwarze Zwischenprodukt. Das so erhaltene Dihydrocarvol sieht dem Tetrahydrocarvol außerordentlich ähnlich, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, daß es in alkoholischer Lösung Permanganat sofort braun färbt und ein bei 88° schmelzendes Oxim gibt. Da ich während des Niederschreibens dieser Abhandlung von Herrn Wallach einen Separatabdruck[2]) erhalten habe, worin er diesen Körper ausführlich beschreibt, kommt demselben die Priorität der Entdeckung zu.

Tetrahydrocarveol.

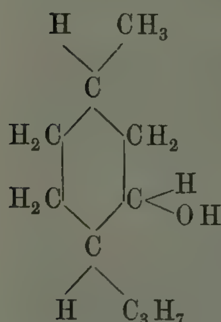
Behandelt man das gesättigte Keton in einer ätherischen, über Wasser geschichteten Lösung mit Natrium, bis essigsaures Phenylhydrazin mit einer Probe nicht mehr getrübt wird, so erhält man den gesättigten Alkohol als ein ganz dickes Öl von schwachem Geruch nach Orangenblüten wie Dihydrocarveol. Es läßt sich, wie oben gesagt, nicht destillieren, ist gegen Permanganat auch in alkoholischer Lösung sehr beständig und verhält sich gegen die Beckmannsche Lösung wie Menthol.

---

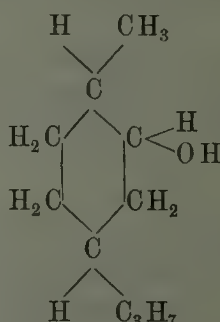
[1]) Lieb. Ann. 250, 325. — [2]) Nr. 6 der Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1893.

Vergleichung der Carvolgruppe mit der Mentholgruppe[1]).

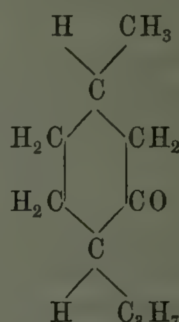
Carvol	Menthol
Carvol, siedet bei 228⁰, verbindet sich nicht mit Bisulfit	fehlt
Dihydrocarvol, siedet bei 221 bis 222⁰ (Wallach), verbindet sich mit Bisulfit	fehlt
Tetrahydrocarvol, siedet bei 222 bis 223⁰, verbindet sich mit Bisulfit	Menthon, siedet bei 206 bis 207⁰, verbindet sich nicht mit Bisulfit
Dihydrocarveol, siedet bei 224⁰ (Wallach)	fehlt
Tetrahydrocarveol, nicht unzersetzt destillierbar, riecht nach Orangenblüten	Menthol, siedet bei 210⁰, riecht nach Pfefferminze.



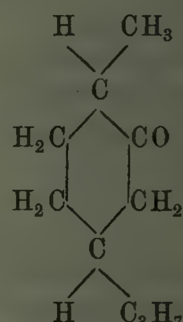
Menthol



Tetrahydrocarveol



Menthon



Tetrahydrocarvol

Sehr bemerkenswert ist, daß der scheinbar geringfügige Stellungsunterschied zwischen der Carvol- und der Mentholreihe einen so großen Einfluß auf das Verhalten in physikalischer und chemischer Beziehung ausübt.

Der Siedepunkt der Carvolreihe liegt um mindestens 10⁰ höher.

Das Menthol ist destillierbar, der der Carvolreihe angehörige gesättigte Alkohol zersetzt sich bei der Destillation, woraus hervorzugehen scheint, daß der dem Methyl benachbarte tertiäre Wasserstoff lockerer gebunden ist als der dem Isopropyl zunächst stehende. Das Tetrahydrocarvol verbindet sich endlich mit Bisulfit, das Menthon nicht.

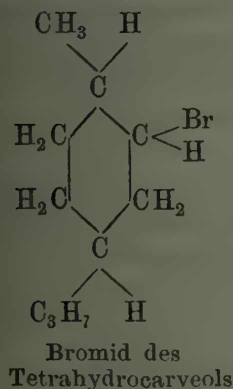
Carvomenthen.

Erhitzt man Tetrahydrocarveol mit wässeriger, bei 0⁰ gesättigter Bromwasserstoffsäure zwei Stunden im Wasserbade, so erhält man das

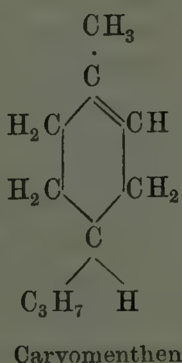
[1]) Ich habe es absichtlich unterlassen, Vorschläge zur Verbesserung der unzweckmäßigen Nomenklatur zu machen, da ich es für besser halte, damit bis zur Aufklärung des ganzen Kapitels zu warten.

entsprechende Bromid als ein dünnflüssiges Öl, welches, mit Chinolin erhitzt, einen bei 175 bis 176° korr. (bezogen auf den Siedepunkt des Paraxylols) siedenden Kohlenwasserstoff von schwachem Geruch liefert. Derselbe wird von Permanganat in alkoholischer Lösung sofort angegriffen und addiert 2 At. Brom unter Bildung eines flüssigen Dibromids. Da das Menthen sehr viel niedriger — bei 167° — siedet, so ist dieser isomere Kohlenwasserstoff davon verschieden, und ich möchte ihn deshalb als Carvomenthen bezeichnen. Beachtenswert ist, daß auch in der Kohlenwasserstoffreihe der der Carvolgruppe angehörige Körper höher siedet als der der Mentholgruppe.

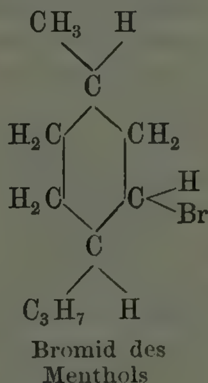
Durch die Bildung des Menthens aus dem Menthol und des Carvomenthens aus dem Tetrahydrocarveol wird nicht nur die Konstitution dieser beiden Kohlenwasserstoffe bestimmt, sondern auch, was noch wichtiger ist, der in der Terephtalsäurereihe beobachtete Umstand, daß die den Carboxylen benachbarten tertiären Wasserstoffatome leichter abgespalten werden als die sekundären, auch für die den Alkylen benachbarten tertiären Wasserstoffatome der Terpene nachgewiesen. Wäre dies nämlich nicht der Fall, so würden, wie ein Blick auf folgende Formeln lehrt, Menthol und Tetrahydrocarveol dasselbe Tetrahydrocymol liefern müssen:



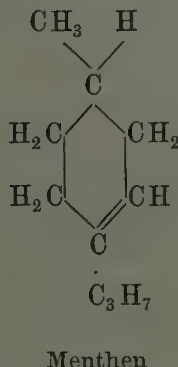
Bromid des Tetrahydrocarveols



Carvomenthen



Bromid des Menthols



Menthen

II. Gruppe des Limonens.

Da Wallach beobachtet hat, daß das Limonen imstande ist, nur einen Halogenwasserstoff zu addieren, behandelte ich das Produkt der Einwirkung von 1 Mol. Jodwasserstoff auf Limonen in Eisessiglösung in der oben beschriebenen Weise mit Zinkstaub. Es trat aber nicht, wie erwartet wurde, eine Reduktion, sondern nur eine Abspaltung von Jodwasserstoff ein, so daß Limonen in der Form des Dipentens regeneriert wurde.

Hieraus wurde der Schluß gezogen, daß in dem Limonen eine auf diesem Wege nicht reduzierbare doppelte Bindung enthalten sein muß, und weiter, daß das Dijodhydrat bei der Reduktion ein Tetrahydrocymol liefern müsse, da es unwahrscheinlich erschien, daß im Limonen zwei

doppelte Bindungen von dieser Eigenschaft enthalten sind. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

Behandelt man frisch bereitetes Dipentendijodhydrat in der oben beschriebenen Weise mit Zinkstaub und Eisessig, so erhält man einen ungesättigten Kohlenwasserstoff. Zur Reinigung wurde derselbe in das Hydrobromid verwandelt und letzteres im Vakuum fraktioniert. Das bei 115° bei 25 mm Druck übergehende wurde endlich mit Chinolin destilliert.

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff siedet bei 175°, gibt mit Brom ein flüssiges Dibromid und gleicht dem Carvomenthen derart, daß ich geneigt bin, beide Kohlenwasserstoffe für identisch zu halten, wenn auch der experimentelle Beweis noch fehlt.

Das Terpineol ist wahrscheinlich ein tertiärer Alkohol, da es mit dem Chromsäuregemisch keine schwarze Verbindung liefert. Es gelang nicht, dasselbe mit Jodwasserstoff und Zinkstaub wie das isomere Dihydrocarveol zu reduzieren, und zwar weder im freien Zustande, noch als Acetat oder als Methyläther, indem der addierte Jodwasserstoff immer durch den Zinkstaub abgespalten wurde. Es zeigt das Terpineol daher dasselbe Verhalten wie das Dijodhydrat des Limonens.

Bei diesen Versuchen war ich genötigt, die Methyläther der Alkohole der Terpengruppe darzustellen, da man dieselben noch nicht kennt. Man begegnet dabei der Schwierigkeit, daß Natrium und Kalium auf die Alkohole sehr schwer einwirken, dieselbe läßt sich aber umgehen.

Terpineolmethyläther.

Terpineol wird mit der siebenfachen Menge Toluol vermischt, darauf die flüssige Legierung von Kalium und Natrium eingetragen und mehrere Tage am Rückflußkühler erhitzt, bis die Wasserstoffentwickelung fast ganz aufhört. Zweckmäßig nimmt man hierbei auf 1 Mol. Terpineol 1 At. Kalium und die Hälfte des Gewichtes von letzterem an Natrium. Nach Entfernung des zurückbleibenden Natriums wird mit Jodmethyl am Rückflußkühler gelinde erwärmt, und die ganze Operation, wenn nötig, noch einmal mit einer geringeren Menge Kalium-Natrium wiederholt. Der Terpineolmethyläther ist eine bewegliche, bei 207 bis 209° korrigiert siedende Flüssigkeit von schwachem Geruch. Eisessig-Bromwasserstoff liefert damit schon in der Kälte Dipentendihydrobromid.

In analoger Weise lassen sich übrigens alle anderen ähnlichen Alkohole in die Methyläther verwandeln.

Bei diesen Versuchen, welche weiter fortgesetzt werden sollen, habe ich mich wieder der trefflichen Unterstützung des Herrn Villiger zu erfreuen gehabt.

Die den obigen Versuchen zugrunde liegende neue Reduktionsmethode, welche in der äußerst vorsichtig geleiteten Einwirkung von

Zinkstaub auf die Eisessiglösung der Jodide in der Kälte besteht, ist zuerst bei der mit Hilfe des Herrn Dr. Dieckmann bewerkstelligten Reduktion des Monojodhydrins des Chinits ausgebildet worden. Ich habe mit demselben auch die Anwendbarkeit der Methode auf die Körper der Campherreihe geprüft und gefunden, daß das mit Hilfe von trockener Jodwasserstoffsäure erhaltene Monojodhydrat des Pinens dasselbe Reduktionsprodukt liefert wie das Bornyljodid, nämlich Dihydrocamphen. Hiernach erscheint es wahrscheinlich, daß Pinen und Camphen nur durch die Stellung der doppelten Bindung, und der künstliche Campher und Bornylchlorid, als Substitutionsprodukte des Dihydrocamphens, nur durch die Stellung des Chloratoms unterschieden sind. Auch diese Versuche sollen fortgesetzt werden.

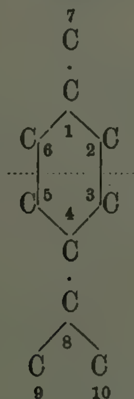
---

214. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Zweite vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 26, 2267 [1893].)

In der ersten Mitteilung habe ich die Ansicht ausgesprochen, daß man zur Feststellung der Konstitution derjenigen Terpene, welche sich vom Cymol ableiten, zuerst die Monosubstitutionsprodukte des Hexahydrocymols studieren müsse. Zur Ausführung dieses Gedankens habe ich das Studium der Alkohole dieses Kohlenwasserstoffs unternommen und in der ersten Abhandlung einen neuen sekundären, in der vorliegenden zwei tertiäre beschrieben. Von diesen Alkoholen, die ich alle „Menthole" nennen will, sind sieben stellungsisomere Formen denkbar, nämlich (unter Zugrundelegung folgender Numerierung der Kohlenstoffatome im Hexahydrocymol):



Primäre.

Primäres Carvomenthol (7), unbekannt.

Primäres Menthol (9) oder (10), unbekannt.

Sekundäre.

Carvomenthol (2), früher Tetrahydrocarveol.
Menthol (3).

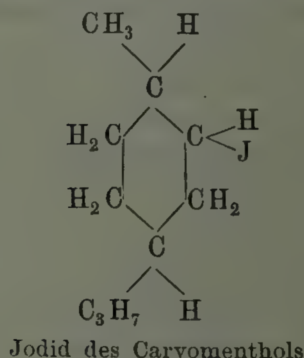
Tertiäre.

Tertiäres Carvomenthol (1).
Tertiäres Menthol (4).
Tertiäres Isomenthol (8), unbekannt.

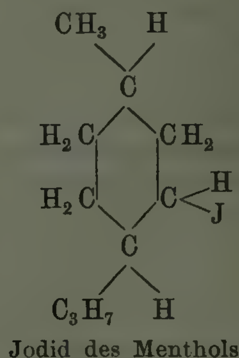
(Die Nomenklatur beruht darauf, daß die oberhalb der punktierten Linie gelegene Hälfte als Carvolseite, die unterhalb als Mentholseite bezeichnet wird.)

Unbekannt sind also nur noch dasjenige tertiäre Menthol, dessen Hydroxyl sich in der Isopropylgruppe befindet, und die beiden primären Menthole.

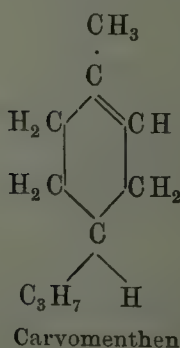
Der Weg, welcher zu den zwei tertiären Mentholen (1) und (4) geführt hat, ist derselbe, welcher schon in vielen ähnlichen Fällen angewendet worden ist, und besteht darin, daß die Addition des Jodwasserstoffs zum Menthen und Carvomenthen im umgekehrten Sinne erfolgt, wie die Abspaltung des Jodwasserstoffs aus den Jodiden des Menthols und Carvomenthols. Das Halogen wandert bei dieser Prozedur nach der gewöhnlichen Regel aus der sekundären in die tertiäre Stellung, wie folgende Tabelle zeigt:



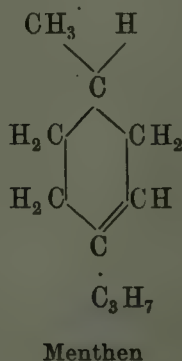
Jodid des Carvomenthols



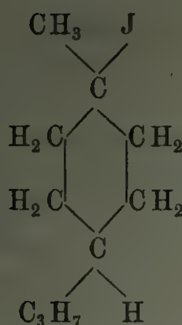
Jodid des Menthols



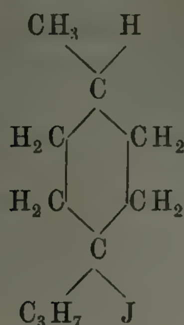
Carvomenthen



Menthen



Carvomenthen-hydrojodid



Menthen-hydrojodid

Bei der Jodwasserstoffabspaltung aus den tertiären Jodiden werden Menthen und Carvomenthen regeneriert, es scheint also leider nicht möglich zu sein, auf diesem Wege Tetrahydrocymole herzustellen, bei denen die doppelte Bindung teils oder ganz in der Seitenkette liegt. Ein anderer unangenehmer Umstand ist der, daß die tertiären Menthole nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnten, was übrigens vorauszusehen war, da der Theorie nach Gemische der cis- und der trans-Form entstehen müssen. Ich habe deshalb die tertiären Jodide in die entsprechenden Amine verwandelt, welche bei der großen Kristallisationsfähigkeit vieler Verbindungen in Zukunft gestatten werden, die einzelnen Individuen dieser Familie genauer zu charakterisieren.

Die vier stellungsisomeren Menthole sind durch ihr Verhalten in chemischer Beziehung scharf voneinander getrennt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

I. Ein tertiäres Menthol wird durch Eisessig-Jodwasserstoff oder Eisessig-Bromwasserstoff sofort in das Jodid oder Bromid verwandelt, welches auf Wasserzusatz sich als untersinkendes Öl abscheidet. Ein sekundäres bleibt unverändert und schwimmt auf dem Wasser. Das sekundäre gibt mit der Beckmannschen Mischung ein Keton, das tertiäre nicht.

II. Das sekundäre und tertiäre Menthol liefert Menthen vom Siedepunkt 167,5°, das sekundäre und tertiäre Carvomenthol dagegen Carvomenthen vom Siedepunkt 174,5°.

Tertiäres Menthol.

Menthen wurde unter Kühlung mit Eis mit einer Eisessiglösung von Jod- oder Bromwasserstoff im Überschuß behandelt. Die gereinigte und getrocknete Halogenverbindung wurde darauf in Eisessig gelöst und mit essigsaurem Silber in kleinen Portionen unter Kühlung versetzt. Bei Anwendung des Jodids ist die Reaktion sofort beendet, aber auch beim Bromid genügt einiges Stehen ohne äußere Erwärmung. Das Produkt besteht zur Hälfte aus regeneriertem Menthen, welches nach der Behandlung mit der Kaliumnatriumlegierung den richtigen Siedepunkt 167,5° zeigte, zur Hälfte aus dem Acetat des tertiären Menthols

Das Acetat, welches durch fraktionierte Destillation im Vakuum vom Menthen getrennt wird, liefert nach dem Verseifen einen Alkohol, der bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zersetzung destillierbar ist, bei 20 mm Druck dagegen unverändert zwischen 97 bis 101° übergeht. Das tertiäre Menthol besitzt schwachen Pfefferminzgeruch und erstarrt in fester Kohlensäure glasartig ohne eine Spur von Kristallisation. Gegen Chromsäure und Halogenwasserstoff verhält es sich wie ein tertiärer Alkohol. Das aus dem Alkohol dargestellte Bromid liefert beim Erhitzen mit Chinolin Menthen vom Siedepunkt 167,5°.

Tertiäres Carvomenthol.

Als Carvomenthen genau in gleicher Weise wie das Menthen behandelt wurde, lieferte es neben regeneriertem Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 174,5° einen Alkohol von schwachem Geruch, der bei 17 mm Druck bei 96 bis 100° unverändert überdestillierte und sich ebenso wie das tertiäre Menthol verhielt und nur dadurch von ihm zu unterscheiden war, daß er bei der Destillation des Bromids mit Chinolin das bei 174,5° siedende Carvomenthen lieferte.

Tertiäres Menthylamin.

Nach Rudnews[1]) Vorgang wurde das aus Menthen dargestellte tertiäre Jodid oder Bromid in ätherischer Lösung mit Silbercyanat zusammengebracht, und das entstandene Öl mit Ätzkali verseift. Es bildet sich hierbei neben viel Menthen und einem im Vakuum bei 100° siedenden Alkohol etwa 10 Proz. des angewendeten Menthens an Menthylamin.

Das Chlorhydrat hinterbleibt beim Verdunsten des Äthers, in welchem die Base mit Salzsäuregas gesättigt war, als weiße, kristallinische Masse vom Schmelzpunkt circa 205°.

Das Chloroplatinat wird durch Umkristallisieren aus Alkohol in glänzenden Blättchen erhalten, die sich bei 235° zersetzen. Das Golddoppelsalz scheidet sich als Öl ab, das auch nach längerem Stehen keine Neigung zum Kristallisieren zeigte, mit Ausnahme einer geringen Menge langer Nadeln.

Der Phenylsulfoharnstoff aus Senföl kristallisiert in konzentrisch gruppierten Blättern vom Schmelzpunkt 118 bis 119°, die Benzoylverbindung in Nadeln, welche bei 154,5° schmelzen.

Tertiäres Carvomenthylamin.

Carvomenthen lieferte unter den gleichen Umständen wie das Menthen eine Base, die sich sehr verschieden von der soeben beschriebenen verhält. Das salzsaure Salz hinterbleibt beim Verdunsten

---

[1]) Beilstein, Handbuch, unter Tertiäramylamin.

des Äthers als allmählich kristallisierender Sirup, das Chloroplatinat bildet Warzen, das Goldsalz wird zwar zuerst als Öl gefällt, liefert aber bald große, schimmernde Blättchen.

Der Phenylsulfoharnstoff kristallisiert in Prismen und schmilzt bei 128°. Die Benzoylverbindung kristallisiert in großen, bei 110° schmelzenden Nadeln.

Diese Details beweisen, daß die verschiedenen Menthylamine zur Unterscheidung brauchbare Derivate liefern, worauf es zunächst nur ankommt.

Nach diesen Vorarbeiten habe ich mich wieder den schon in der ersten Abhandlung erwähnten Versuchen zugewendet, die Konstitution des Terpins aufzuklären. Es ist mir auch gelungen, die damals vergeblich versuchte Reduktion des Terpineols zu einem Menthol auszuführen. Da diese Versuche indessen mit nicht kristallisiertem Terpineol angestellt worden sind, will ich ihre Publikation verschieben, bis ich sie mit reinem Material wiederholt habe.

Zum Schlusse sage ich Herrn Dr. Villiger meinen besten Dank für die eifrige Unterstützung, die er mir auch bei dieser Arbeit gewährt hat.

---

215. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Dritte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 26, 2558 [1893].)

In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand habe ich ein neues sekundäres Menthol beschrieben, welches Wallach seitdem auch dargestellt hat. Wallach[1]) fand meine Angaben bestätigt mit Ausnahme des Umstandes, daß sein Menthol ohne Zersetzung destillierte, während das meinige dabei ungesättigte Produkte liefert. Da unsere Alkohole bei der Oxydation dasselbe Keton gaben, zweifle ich nicht, daß sie in bezug auf die Stellung identisch sind, und neige bis auf weiteres der Ansicht zu, daß mein Präparat mit einer geringen Verunreinigung behaftet war, die sich bei der Destillation zersetzte.

Die Veränderung bei der Destillation war nämlich nur eine ganz geringe und äußerte sich nur in einer größeren Empfindlichkeit gegen die Permanganatlösung.

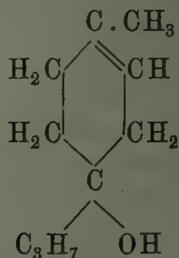
Nachdem dann in der zweiten Mitteilung zwei tertiäre Alkohole, deren Hydroxylgruppen nachweislich an einen Ringkohlenstoff gebunden sind, beschrieben waren, sind alle vier möglichen Menthole der letzteren Klasse bekannt, und es ist damit die Möglichkeit gegeben, nach dem

---

[1]) Lieb. Ann. 277, 141.

im Anfang aufgestellten Programm die Stellung der Hydroxylgruppe in ungesättigten Alkoholen durch Überführung derselben in gesättigte Alkohole oder Menthole zu bestimmen.

Als ein besonders geeignetes Material, um die Anwendbarkeit dieser Methode zu prüfen, erschien das kristallisierte Terpineol von Schimmel u. Co., für welches Wallach inzwischen in seiner höchst interessanten 26. Abhandlung[1]) die Formel



wahrscheinlich gemacht hat.

Die Richtigkeit dieser Formel wird durch die folgende Untersuchung bestätigt, welche den strengen Beweis dafür liefert, daß das Hydroxyl des kristallisierten Terpineols an dem Platze steht, den Wallach ihm angewiesen hat.

Die Reduktion des Terpineols geschah nach der in der ersten Mitteilung beschriebenen Methode durch Jodwasserstoff und Zinkstaub, mit einer kleinen Abänderung, welche durch die tertiäre Natur der Alkoholgruppe bedingt wird. Eisessig-Jodwasserstoff, welcher die sekundäre Alkoholgruppe des Dihydrocarveols intakt läßt, gibt nämlich mit Terpineol, seinem Acetat und Methyläther sofort das Terpindijodid. Eine einfache Anlagerung von Jodwasserstoff konnte erst durch vorsichtige Anwendung von mäßig konzentrierter wässeriger Jodwasserstoffsäure erzielt werden. Ferner mußte aus Gründen, welche weiterhin auseinandergesetzt werden sollen, der Methyläther angewendet werden.

Methyläther des kristallisierten Terpineols.

Kristallisiertes, von Schimmel u. Co. bezogenes Terpineol wurde mit der dreifachen Menge Toluol und einem Überschuß der Kalium-Natrium-Legierung (vgl. 2. Mitteilung) 8 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Als die abgekühlte und vom Metall abgegossene Flüssigkeit mit Jodmethyl versetzt wurde, trat die Reaktion schon bei gelindem Erwärmen ein und wurde schließlich durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die abgesaugte Flüssigkeit lieferte bei der fraktionierten Destillation den Methyläther, welcher beim nochmaligen Destillieren über Kalium-Natrium bei circa 212° korr. überging.

---

[1]) Lieb. Ann. 277, 105.

Dieser Äther ist eine leicht bewegliche, wie Cymol riechende Flüssigkeit, die von Permanganat sofort oxydiert wird.

Er entspricht unzweifelhaft dem kristallisierenden Terpineol, da eine vor dem Zusatz des Jodmethyls genommene Probe des Kaliumsalzes ganz reines, vollständig kristallisierendes Terpineol lieferte und eine Umlagerung bei der Behandlung mit Jodmethyl nicht wahrscheinlich ist.

Überführung des Methyläthers des kristallisierten Terpineols in den Methyläther des tertiären Menthols[1]).

Der Terpineolmethyläther wurde unter Eiskühlung mit dem fünffachen Gewicht einer wässerigen Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 geschüttelt, bis eine herausgenommene Probe gegen Permanganat beständig war, was ungefähr $^1/_4$ Stunde in Anspruch nahm. Das Jodhydrat wurde nach dem Waschen mit Bisulfit und Bicarbonat in Äther gelöst und die Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat mit soviel Eisessig versetzt, daß auf 1 Tl. des Jodhydrats 10 Tle. des Eisessigs kamen. Die Reduktion wurde dann in der schon beschriebenen Weise ausgeführt, indem Zinkstaub unter fortwährendem Umschütteln in kleinen Portionen eingetragen wurde, mit der Vorsicht, daß die Temperatur nie über 25° stieg. Nach erfolgter Entjodung wurde überschüssige Natronlauge hinzugesetzt und im Dampfstrom destilliert.

Bei der Behandlung derartiger Jodide mit Eisessig und Zinkstaub finden immer drei Reaktionen statt.

1. Abspaltung von Jodwasserstoff,
2. Ersatz des Jods durch Wasserstoff,
3. Ersatz des Jods durch $OCOCH_3$ unter Bildung eines Alkoholacetats.

Demgemäß erhält man ein Gemenge eines regenerierten Terpineolmethyläthers 1., eines Mentholmethyläthers 2. und eines Acetats eines Monomethylterpins 3.

1. wird durch Behandlung mit Permanganat entfernt, 3. wird durch die Behandlung mit Natronlauge in ein Monomethylterpin verwandelt, welches durch Destillation über Kalium-Natrium zurückgehalten wird, so daß reiner Mentholmethyläther überdestilliert.

Dies Resultat wird dadurch nicht beeinträchtigt, daß die Bildung des Dijodids aus dem Terpineolmethyläther wahrscheinlich nicht ganz zu vermeiden ist. Das Dijodid kann nämlich neben Kohlenwasserstoffen und Terpin bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig, wie unten nachgewiesen wird, zwar auch Menthole liefern, welche von dem Reduktionsprodukt des Terpineolmethyläthers nicht wie erstere Substanzen

[1]) In bezug auf die Nomenklatur vergleiche die zweite Abhandlung.

durch fraktionierte Destillation getrennt werden können, diese Menthole werden aber sämtlich durch Digestion mit Kalium-Natrium zurückgehalten. Derjenige Anteil des Produktes, welcher bei circa 210° siedet und weder von Permanganat noch von Kalium angegriffen wird, kann daher nur aus dem Reduktionsprodukt des Terpineolmethyläthers bestehen. Dementsprechend ging dieser etwa 20 Proz. des angewendeten Terpineols betragende Teil bei der Destillation auch innerhalb weniger Grade über.

Der so erhaltene Mentholmethyläther gleicht dem Terpineolmethyläther völlig, riecht ebenfalls ganz schwach wie Cymol und besitzt einen Siedepunkt, der ein wenig niedriger, nämlich bei circa 210°, liegt. Beide Substanzen können aber durch Permanganat sofort unterschieden werden. Der Äther wird durch Eisessig-Bromwasserstoff sofort in ein in Wasser untersinkendes Öl — Menthylbromid — verwandelt, wodurch er als ein Derivat eines tertiären Alkohols charakterisiert wird.

Dihydroterpineol ist identisch mit dem tertiären Menthol, welches sich vom Jodhydrat des Menthens ableitet.

Das tertiäre Menthol ist nach der zweiten Mitteilung dadurch gekennzeichnet, daß es sich einerseits wie ein tertiärer Alkohol verhält, andererseits aber dasselbe Menthen liefert, wie das sekundäre gewöhnliche Menthol.

Beides trifft bei dem Methyläther des Dihydroterpineols zu. Derselbe wurde durch Zusammenbringen mit Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte in das Bromid übergeführt und dieses mit Chinolin destilliert. Es resultierte ein Kohlenwasserstoff, der bei 167,5° korr. siedet und sich in allen Punkten wie Menthen verhält. So lieferte er z. B. mit Äthylnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung dasselbe bei 146° schmelzende Nitrosochlorid wie gewöhnliches Menthen. Da bei der Behandlung des Bromids mit Chinolin eine hohe Temperatur angewendet wird, welche möglicherweise eine Umlagerung der doppelten Bindung veranlassen könnte, wurde das aus dem Äther in der Kälte dargestellte Menthyljodid nach der in der zweiten Mitteilung beschriebenen Methode mittels cyansaurem Silber in der Kälte in das entsprechende Cyanat verwandelt und hieraus das Menthylamin durch Kochen mit Natronlauge gewonnen. Es erwies sich bei der Vergleichung identisch mit dem aus dem Jodhydrat des Menthens gewonnenen Menthylamin und gab namentlich ein kristallisierendes, in Äther lösliches Chlorhydrat, ein gut kristallisierendes Platindoppelsalz, ein öliges Golddoppelsalz, aus welchem sich beim Stehen Nadeln abschieden, und eine in Äther schwer lösliche, bei 154,5° schmelzende Benzoylverbindung. Da bei der Überführung des Terpineolmethyläthers in Menthylamin die Temperatur, mit Ausnahme der Zersetzung des Cyanates mit Kalilauge, nie über 25° stieg, ist anzunehmen, daß keine Umlagerung stattgefunden hat, und es ist somit der Beweis

geführt worden, daß die Hydroxylgruppe des kristallisierten Terpineols an derselben Stelle steht wie die des tertiären Menthols.

Das rohe Terpineol besteht nur zum Teil aus der kristallisierbaren Modifikation. Es war daher zu untersuchen, ob der nicht kristallisierende Teil von ersterem durch die Stellung der doppelten Bindung allein, oder auch durch die Stellung der Hydroxylgruppe unterschieden ist.

Untersuchung des rohen Terpineols.

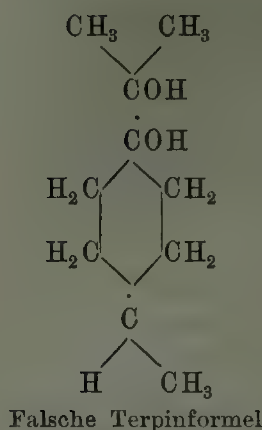
Nach Wallachs Methode durch Erhitzen von Terpin mit verdünnter Phosphorsäure dargestelltes Terpineol wurde nach dem eben beschriebenen Verfahren in den Dihydroterpineolmethyläther verwandelt und daraus durch Eisessig-Bromwasserstoff das entsprechende Bromid dargestellt. Dieses Bromid gab beim Erhitzen mit Chinolin einen Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt bei verschiedenen Proben von Terpineol schwankte, er betrug z. B. das eine Mal 169 bis 170°, ein anderes Mal 172 bis 173°.

Wenn die Bestandteile des rohen Terpineols sich nur durch geometrische Isomerie oder verschiedene Stellung der doppelten Bindung unterschieden, so müßte immer dasselbe Menthen vom Siedepunkte 167,5° erhalten werden.

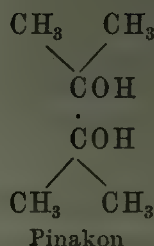
Da dies nicht der Fall ist, so muß in dem rohen Terpineol ein Bestandteil sein, welcher, bei der tertiären Natur desselben, das Hydroxyl entweder in der tertiären Carvomentholstellung oder an den mittleren Kohlenstoff des Isopropyls gebunden enthält. Daß dieses letztere nicht möglich ist, kann in folgender Weise bewiesen werden. Wenn das Terpin Terpineole mit verschiedener Stellung der Hydroxylgruppen liefert, so ist anzunehmen, daß die beiden Hydroxyle des Terpins die nämlichen Stellungen einnehmen, wie sie es in den Terpineolen tun.

Befindet sich nun das Hydroxyl im nicht kristallisierten Terpineol im Isopropyl, so stehen beide Hydroxylgruppen im Terpin an benachbarten Kohlenstoffatomen, da das kristallisierte Terpineol das Hydroxyl an dasjenige Kohlenstoffatom des Ringes gebunden enthält, welches selbst mit dem Isopropyl in Verbindung steht. Demnach müßten die beiden Bromatome des dem Terpin entsprechenden Bromids (Limonendihydrobromid) auch an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen.

Solche Bromide, welche den Bromadditionsprodukten an eine doppelte Bindung entsprechen, geben nun nach zahlreichen Beobachtungen in der Klasse der ungesättigten Säuren bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig das Brom unter Erwärmung und Bildung einer doppelten Bindung sofort ab. Bei der Wichtigkeit dieser Reaktion für die Konstitutionsbestimmung habe ich mich aber damit nicht begnügt, sondern habe noch das Verhalten eines Körpers geprüft, welcher in bezug auf die in Betracht kommende Atomgruppe dieselbe Konstitution besitzt wie das fragliche Terpin, nämlich das des Pinakons.



Falsche Terpinformel



Pinakon

Gegen Halogenwasserstoffsäuren verhält sich das Pinakon genau ebenso wie Terpin. Als wasserfreies Pinakon mit Eisessig-Bromwasserstoff zusammengebracht wurde, bildete sich in der Kälte in kurzer Zeit das schon von Pawlow[1]) beschriebene Dibromid des Tetramethyläthylens.

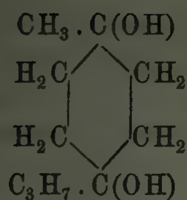
Weiter geht aber die Analogie nicht; während das aus Pinakon dargestellte Bromid mit Zinkstaub und Eisessig unter starker Erwärmung sofort Tetramethyläthylen liefert, so wird das aus Terpin dargestellte Bromid sehr langsam angegriffen und gibt wie das Jodid Produkte, die einer Reduktion, einer Bromwasserstoffabspaltung und einer Acetatbildung ihren Ursprung verdanken. Man ist demnach berechtigt, den Schluß zu ziehen, daß Terpin und Pinakon zwar beide ditertiäre Alkohole sind, daß aber nur dem Pinakon die Stellung 1,2 in bezug auf die Hydroxyle zukommt. Hieraus folgt weiter, daß das Terpin die zweite Alkoholgruppe in der Carvomentholstellung enthält, und ferner, daß in dem rohen Terpineol ein ungesättigtes Carvomenthol enthalten sein muß.

Letztere Annahme steht im besten Einklang mit den Versuchsresultaten, da das rohe Terpineol, als ein Gemenge von einem ungesättigten Menthol und Carvomenthol, nach Reduktion und Wasserabspaltung ein Gemenge von Menthen, Siedepunkt 167°, und Carvomenthen, Siedepunkt 174,5°, liefern muß. Gefunden wurden Siedepunkte, die zwischen 169° und 172° schwankten.

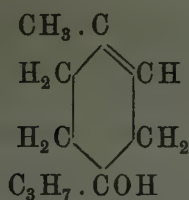
Da die Stellung der doppelten Bindung im kristallisierten Terpineol nach Wallachs schönen, in der 26. Abhandlung beschriebenen Versuchen festgestellt und in Übereinstimmung mit der Terpinformel gefunden worden ist, so ist auch die Annahme berechtigt, daß das von Carvomenthol sich ableitende und noch nicht isolierte Terpineol eine analoge Konstitution besitzt. Den drei Substanzen kämen dann in Übereinstimmung mit Wallachs Ansichten folgende Formeln zu:

---

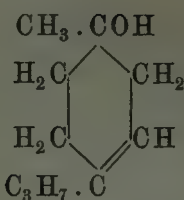
[1]) Lieb. Ann. 196, 124.



Terpin



Kristallisiertes Terpineol von Schimmel



Bestandteil des rohen Terpineols

Verhalten des Terpindijodids (Dipentendijodhydrats) gegen Zinkstaub und Eisessig.

Da bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Terpineolmethyläther die Möglichkeit der Bildung von Terpinjodid nicht auszuschließen ist, war es notwendig, wenn man der Ortsbestimmung des Terpineols den Charakter einer exakten Methode geben wollte, auch das Verhalten des Terpinjodids gegen Zinkstaub und Eisessig zu studieren.

Daß hierbei sich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 175° bildet, der wahrscheinlich mit dem Carvomenthen identisch ist, findet sich schon in der ersten Mitteilung angegeben. Für den vorliegenden Zweck ist es aber von besonderem Interesse, daß sich daneben auch das Acetat eines gesättigten Menthols bildet.

Eine mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung von frisch bereitetem Dijodid wurde nach dem Zusatz von Eisessig in der schon mehrfach beschriebenen Weise durch Eintragen von Zinkstaub entjodet und das Produkt durch Destillation im Vakuum von den Kohlenwasserstoffen befreit. Der Rückstand lieferte nach Behandlung mit Permanganat, Verseifung mit alkoholischem Kali und Destillation mit Wasserdampf bei der fraktionierten Destillation bei 18 mm Druck eine Fraktion, die bei 100 bis 102°, dem Siedepunkte der tertiären Menthole bei dem angegebenen Drucke, überging.

Diese Flüssigkeit verhielt sich ganz wie ein tertiärer Alkohol und gab beim Destillieren des daraus bereiteten Bromids mit Chinolin einen bei 172° siedenden Kohlenwasserstoff, also wahrscheinlich ein Gemenge von Menthen und Carvomenthen. Die aus dem Jodid des Alkohols bereitete Base lieferte ein halb öliges, halb kristallisierendes Golddoppelsalz von der Form der tertiären Carvomenthylaminverbindung.

Die Benzoylverbindung schmolz bei 108 bis 109°, während der Schmelzpunkt des Benzoylcarvomenthylamins früher zu 110° gefunden wurde. Aus alledem geht hervor, daß bei der Behandlung des Dijodids mit Zinkstaub und Eisessig ein ähnliches Gemisch von Mentholen entsteht wie bei der Reduktion des rohen Terpineols. Zur Konstitutionsbestimmung des Terpins liefert diese Reaktion daher keinen neuen Beitrag, sie zeigt nur, daß beide Jodatome nahezu gleich reagieren, was mit der angenommenen Terpinformel leicht zu erklären ist. Endlich folgt

aus diesen Versuchen, wie oben schon bemerkt worden ist, daß Zinkstaub und Eisessig auf derartige Jodide in dreierlei Weise einwirken, nämlich durch Jodwasserstoffabspaltung, Reduktion und Acetatbildung.

Was den Zweck betrifft, zu welchem diese Untersuchung angestellt worden ist, so ergibt sich, daß eine Beimengung von Dijodid zu dem Jodhydrat des Terpineolmethyläthers Veranlassung zur Entstehung von Mentholen gibt, die nicht durch fraktionierte Destillation, wohl aber durch Behandlung mit Kalium von dem Mentholmethyläther getrennt werden können.

Herrn Dr. Villiger, welcher mich auch bei dieser Arbeit unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

---

216. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Vierte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 26, 2861 [1893].)

Die Cistransisomerie in der Terpenreihe.

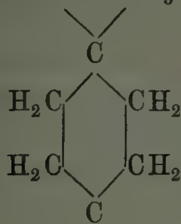
Wenn man die bisher angestellten Untersuchungen auf dem Gebiete der Terpene auf ihre Vollständigkeit prüft, so muß in erster Linie auffallen, daß in der Geschichte des Terpins und seiner Abkömmlinge Beobachtungen über das Vorkommen der Cistransisomerie gänzlich fehlen, während die bei dem Studium der Hexahydrobenzoldicarbonsäuren gemachten Erfahrungen zu der Annahme führen, daß alle gesättigten Derivate des Hexahydrocymols, zu denen das Terpin gehört, diese Art der geometrischen Isomerie zeigen müssen. Bei einer von diesem Gesichtspunkt aus durchgeführten Revision der bisher veröffentlichten Arbeiten konnte denn auch die Cistransisomerie ohne weiteres in allen Fällen nachgewiesen werden.

Die Halogenverbindungen.

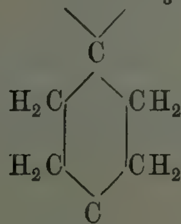
Halogenwasserstoff addiert sich mit großer Leichtigkeit zu Limonen und Dipenten unter Bildung eines schön kristallisierten Dihydrochlorids, -bromids oder -jodids. Dieselben Verbindungen bilden sich bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Terpin, Terpineol und Cineol. Da man früher verschiedene Schmelzpunkte für diese Verbindungen gefunden hatte, wurden die auf verschiedenem Wege erhaltenen Halogenverbindungen anfangs auch für verschieden gehalten, bis es gelang, durch Umkristallisieren alle auf denselben Schmelzpunkt zu bringen. Hierdurch wurde man zu der irrigen Meinung geführt, daß bei allen genannten Reaktionen nur eine Art von Halogenverbindungen entstände, während sich in der Tat in der Regel zwei isomere Formen bilden. Die leichter lösliche bemerkte man nur deshalb nicht,

weil sie durch Umkristallisieren entfernt wurde. Da beide Formen in chemischer Beziehung sich ganz gleich verhalten, in physikalischer aber ähnliche Unterschiede zeigen, wie ich sie bei den geometrisch isomeren Hydrobenzolcarbonsäuren beobachtet habe, ist man berechtigt, sie als Cistransisomere zu betrachten. Die Frage, welche von den beiden der cis-Reihe angehört, d. h. bei welcher Methyl und Isopropyl auf derselben Seite der Ringebene liegen, kann vorläufig nicht beantwortet werden, wie das bei den Hexahydrophtalsäuren möglich war. Ich werde daher, wie ich es bei den Hexahydroterephtalsäuren getan habe, die leichter lösliche und niedriger schmelzende Form als die cis-Form bezeichnen, und bemerke dabei, daß dies ohne Bedenken geschehen kann, da die Glieder der einen Gruppe alle niedriger schmelzen als die entsprechenden der anderen.

Die Formeln der beiden geometrisch isomeren Chloride sind z. B. folgende:



cis-Dihydrochlorid



trans-Dihydrochlorid

Die Bildung der trans-Formen findet immer statt, wenn man in der Wärme operiert, indem dieselben offenbar einem Zustande größerer Stabilität entsprechen. In der Kälte entstehen je nach dem Ausgangspunkt entweder cis- oder trans-Formen oder beide zugleich. Folgende Tabelle, welche so angeordnet ist, daß das folgende Glied immer mehr von der cis-Verbindung liefert als das vorhergehende, gibt eine Vorstellung von der großen Verschiedenheit im Verhalten der einzelnen Verbindungen beim Operieren mit Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte:

Ausgangsmaterial		cis-Dihydrobromid	trans-Dihydrobromid
1. trans-Terpin	+ HBr	—	fast ausschließlich
2. Terpineol krist.	+ HBr	—	fast ausschließlich
3. cis-Terpinhydrat	+ HBr	—	fast ausschließlich
4. cis-Terpin	+ HBr	wenig	viel
5. Limonen	+ HBr	wenig	viel
6. cis-Terpin	+ PBr_3	etwa die Hälfte	etwa die Hälfte
7. Cineol	+ HBr	größtenteils	wenig

cis-Dihydrochlorid des Dipentens.

Aus der obigen Tabelle ergibt sich, daß das Cineol der geeignetste Ausgangspunkt für die Darstellung der cis-Verbindung ist. Wenn

frühere Versuche nur zu der trans-Form geführt haben, so liegt dies daran, daß die betreffenden Experimentatoren nicht bei niedriger Temperatur gearbeitet haben.

Ein Raumteil kristallisiertes Eukalyptol (oder Cineol aus Wurmsamenöl) wird mit dem gleichen Volumen Eisessig vermischt und ein langsamer Strom von getrocknetem Chlorwasserstoff unter guter Kühlung mit Eis eingeleitet. Wenn die Ausscheidung von Kristallen der Cineol-Chlorwasserstoffverbindung aufhört, nimmt man die Flasche aus dem Eiswasser heraus und beobachtet nun bei fortwährendem Einleiten von Chlorwasserstoff erst ein Verschwinden der Kristalle und dann nach etwa zwei Stunden die Abscheidung eines Öles, dessen Menge nach fünf bis sechs Stunden nicht mehr zunimmt. Gießt man jetzt den Inhalt der Flasche auf Eis, so erstarrt die obere Schicht zu einer weißen, campherähnlichen Masse, die schon bei der Wärme der Hand zerfließt. Zur Reinigung wird die Substanz in Alkohol gelöst und mit Wasser in Portionen ausgefällt. Die so erhaltenen Fraktionen schmolzen bei folgenden Temperaturen: I 24 bis 40°; II 24,5 bis 29°; III 24,5 bis 26°.

Da die letzte Fraktion bei Wiederholung der Operation den Schmelzpunkt nicht wesentlich ändert, so schmilzt das cis-Dihydrochlorid bei etwa 25°, während der Schmelzpunkt der trans-Form nach Wallach bei 50° liegt. Genauer untersucht wurde das Dihydrobromid.

cis-Dihydrobromid des Dipentens.

Das von Schimmel u. Co. bezogene Eukalyptol wird mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt, sorgfältig mit Eis gekühlt und allmählich mit Bromwasserstoff-Eisessig versetzt. Die zuerst abgeschiedenen Kristalle der lockeren Verbindung lösen sich beim Zusatz von mehr Bromwasserstoff-Eisessig wieder auf. Plötzlich trübt sich dann die klare Lösung und es beginnt die Ausscheidung einer anderen Art von Kristallen, die nach etwa einer Stunde beendigt ist. Die, wie oben beschrieben, behandelte Masse lieferte Fraktionen von folgendem Schmelzpunkte: I 39 bis 55°; II 39 bis 41°; III 38 bis 39°. Die Fraktion I war im Verhältnis zu den beiden anderen nur gering, es hat sich also zum größten Teil die cis-Form gebildet, welche bei circa 39° schmilzt, während die früher bekannte trans-Form nach Wallach bei 64° schmilzt. Als bei der Darstellung nicht gekühlt wurde, zeigte das Produkt einen Schmelzpunkt von 62 bis 64°, wodurch es erklärlich wird, daß frühere Beobachter das Auftreten der cis-Verbindung nicht bemerkt haben.

Limonen, Terpin, Terpinhydrat, Terpineol liefern mit Bromwasserstoff-Eisessig ähnliche Gemische, in denen aber die trans-Verbindung vorwaltet. Von diesen Substanzen erzeugt Limonen am meisten, Terpineol und Terpinhydrat am wenigsten von der cis-Verbindung.

Beispiele: Limonen lieferte Fraktionen von folgendem Schmelzpunkt:

I 63 bis 64°, II 63 bis 64°, III 55 bis 64°, IV 40 bis 58°.
Terpin: I 62°, II 62°, III 40°.
Terpinhydrat: I 61 bis 62°, II 63 bis 64°, III 56 bis 59°.
Terpineol: I 63 bis 64°, II 63 bis 64°, III 61 bis 64°, IV 55 bis 62°.

Hierzu ist zu bemerken, daß die Fraktionen nicht immer von gleicher Größe waren und die Zahlen daher nur ein annähernder Ausdruck für die Zusammensetzung der Gemische sind.

Oppenheim[1]) hat Angaben über den Schmelzpunkt von den Dihydrochloriden, -bromiden und -jodiden gemacht, welche von ihm durch Einwirkung der Halogenphosphorverbindungen dargestellt worden waren. Da er die Zahl 42° für den Schmelzpunkt des Dihydrobromids gefunden hatte, vermutete ich, daß sich nach seiner Methode, bei der Wasser und Eisessig ganz ausgeschlossen sind, aus dem Terpin mehr von der cis-Verbindung bilden müsse. Der Versuch hat dies auch bestätigt. Terpinhydrat wurde in kleinen Portionen zu Dreifachbromphosphor bei Eiskühlung gesetzt und die Masse nach einstündigem Stehen auf Eis gegossen. Der erhaltene Kristallkuchen zerfiel bei der fraktionierten Fällung in folgende Teile:

I 63 bis 64°, II 61 bis 64°, III 39 bis 55°, IV 38 bis 40°.

Es waren darin also etwa gleich viel von der cis- und von der trans-Form enthalten.

Zur Reindarstellung des cis-Dihydrobromids wurden die niedriger schmelzenden Fraktionen aus dem Eukalyptol einer weiteren Fraktionierung unterworfen, welche zu folgenden Schmelzpunkten führte:

39 bis 40,5°, 39 bis 40°, 38 bis 40°.

Hiernach kann daher der Schmelzpunkt der cis-Verbindung vorläufig als bei 38 bis 40° liegend betrachtet werden.

Das cis-Dihydrobromid kristallisiert in spitzigen Blättern, während die trans-Verbindung rhombische Tafeln bildet. Im trockenen Zustande besitzt die trans-Verbindung Atlasglanz, die cis-Verbindung stellt nur ein Pulver von mattem Glanze dar.

Die trans-Verbindung liefert nach Wallach beim Erhitzen mit Anilin Dipenten. Dasselbe ist bei der cis-Verbindung der Fall.

7 g der bei 39 bis 40° schmelzenden Verbindung wurden nach Wallachs[2]) Angaben mit 10 ccm Anilin erhitzt und der gebildete Kohlenwasserstoff isoliert. Derselbe siedete bei 178,5 bis 180,5° korr. und lieferte ein bei 124° schmelzendes Tetrabromid, während Wallach den Siedepunkt 181 bis 182° und den Schmelzpunkt 124° angibt. Der Kohlenwasserstoff ist daher Dipenten.

Die Cistransisomerie hat daher keinen Einfluß auf die Bildung des Dipentens, was übrigens der Theorie durchaus entspricht. Andererseits

---

[1]) Lieb. Ann. **129**, 152. — [2]) Lieb. Ann. **230**, 243.

könnte aber die Übereinstimmung in dem chemischen Verhalten der beiden Stoffe den Verdacht erwecken, es lägen hier keine geometrisch isomeren, sondern nur physikalisch verschiedene Substanzen vor. Um dies zu prüfen, wurde versucht, die beiden Dibromide in Terpine zu verwandeln, da zu erwarten stand, daß die resultierenden Terpine im Falle der Cistransisomerie verschieden sein müssten. Das, was über die Umwandlungen der Halogenwasserstoffverbindungen in Terpin bekannt war, versprach nicht viel Erfolg, da Flawitzky[1]) beim Stehenlassen des gewöhnlichen Dihydrochlorids mit wässerigem Alkohol auch nur das gewöhnliche Terpinhydrat erhalten hatte. Indessen übertraf diesmal das Ergebnis des Versuches die Erwartung. Ein jedes Dihydrobromid lieferte ein besonderes, von dem anderen gänzlich verschiedenes Terpin, wodurch der Beweis des Vorhandenseins der Cistransisomerie in unwiderleglicher Weise geführt ist.

Das neue cis-Dihydrobromid entspricht dem bekannten Terpin.

Das bei 39° schmelzende, aus Cineol dargestellte Dihydrobromid wurde in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und unter Eiskühlung allmählich mit einem Überschuß von Silberacetat versetzt. Nach einigem Stehen wurde die abfiltrierte Flüssigkeit mit Soda neutralisiert und mit Äther extrahiert. Das Extrakt wurde darauf mit alkoholischem Kali verseift und zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen und Terpineol mit Wasserdampf behandelt. Beim Erkalten schied sich nun aus der Flüssigkeit beinahe reines Terpinhydrat aus, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt 117,5° zeigte.

Das alte trans-Dihydrobromid entspricht einem neuen Terpin.

Das bei 64° schmelzende alte Dihydrobromid lieferte bei der eben beschriebenen Behandlung mit essigsaurem Silber ein neues Terpin, das sich von dem bekannten durch den viel höheren Schmelzpunkt und den Mangel an Kristallwasser unterscheidet.

Da es aus dem höher schmelzenden trans-Dihydrobromid entsteht und selbst höher schmilzt, soll es als trans-Terpin bezeichnet werden und das alte bekannte als cis-Terpin.

Das trans-Terpin schmilzt bei 156 bis 158° ohne Entwickelung von Wasserdämpfen, während das wasserfreie cis-Terpin bei 102 bis 105° und das wasserhaltige bei 117,5° unter Entwickelung von Wasserdämpfen schmilzt. Das trans-Terpin besitzt wie die cis-Verbindung ein außerordentlich großes Kristallisationsvermögen. Es ist in Alkohol leicht, in Wasser, Äther und Essigäther schwer löslich. Aus letzterem

---

[1]) Ber. 12, 2358.

scheidet es sich am schönsten in kurzen Prismen oder sechsseitigen Tafeln von starkem Glasglanz aus. Für das gewöhnliche wasserfreie Terpin gibt Wallach den Siedepunkt 258,5° an, der Siedepunkt des trans-Terpins wurde in demselben Gefäße 5° höher, also bei 263 bis 265°, gefunden. Da ich aber sonst für die cis- und die trans-Verbindungen immer den gleichen Siedepunkt gefunden habe, lasse ich dahingestellt, ob der in diesem Falle beobachtete niedrigere Siedepunkt der cis-Verbindung von einem geringen Wassergehalt des, das Wasser so energisch anziehenden, cis-Terpins herrührte. Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Analyse:	Ber. Prozente:	C 69,77,	H 11,63.
	Gef. „	„ 69,57,	„ 11,59.

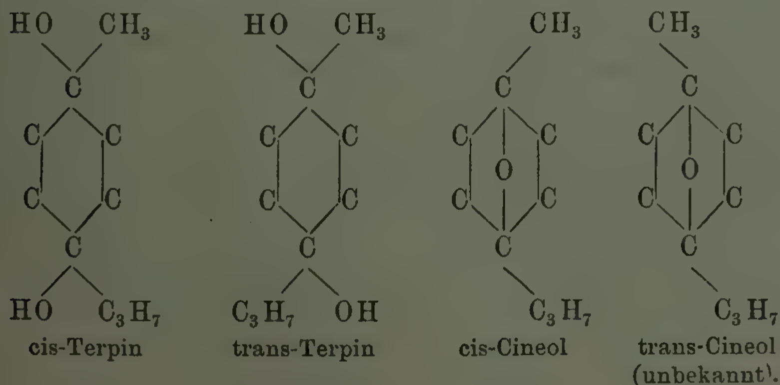
Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verhält sich das trans-Terpin genau wie das cis-Terpin, die klare Lösung trübt sich sehr bald unter Abscheidung eines nach Flieder riechenden Öles, des Terpineols. Mit Eisessig-Bromwasserstoff liefert das trans-Terpin ausschließlich das bei 64° schmelzende trans-Dihydrobromid.

Das bekannte Cineol ist eine Verbindung der cis-Reihe.

Da das Cineol (Eukalyptol) in der Kälte fast ausschließlich das cis-Dihydrobromid liefert, ist anzunehmen, daß das Cineol selbst auch eine cis-Verbindung und daher ein Anhydrid des längst bekannten cis-Terpins ist. Ob ein trans-Cineol existiert, muß dahingestellt bleiben. Es wäre leicht daran zu erkennen, daß es mit Eisessig-Bromwasserstoff auch in der Kälte das bei 64° schmelzende trans-Dihydrobromid geben würde.

Vom theoretischen Standpunkt aus ist die Möglichkeit der Existenz für die trans-Verbindung ebenso groß wie für die cis-Verbindung, da in beiden, nach dem Modell zu schließen, eine gleich große Spannung herrscht. Dagegen ist die Möglichkeit der Bildung aus einem Terpin für die cis-Reihe viel wahrscheinlicher als für die trans-Reihe.

Die Formeln dieser Verbindungen sind folgende:



cis-Terpin trans-Terpin cis-Cineol trans-Cineol (unbekannt).

Unter den eben mitgeteilten Tatsachen sind zwei, welche im ersten Augenblick schwer verständlich erscheinen. Erstlich ist es befremdend, daß das Terpin bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure eine geometrische Umwandlung erleidet, während dies bei seinem Anhydrid, dem Cineol, nicht der Fall ist. Zweitens ist es auffallend, daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Terpin die geometrische Umlagerung eintritt, während dies bei der umgekehrten Operation, der Rückbildung des Terpins aus dem Dihydrobromid, nicht der Fall ist. Ich möchte diese scheinbaren Anomalien folgendermaßen erklären:

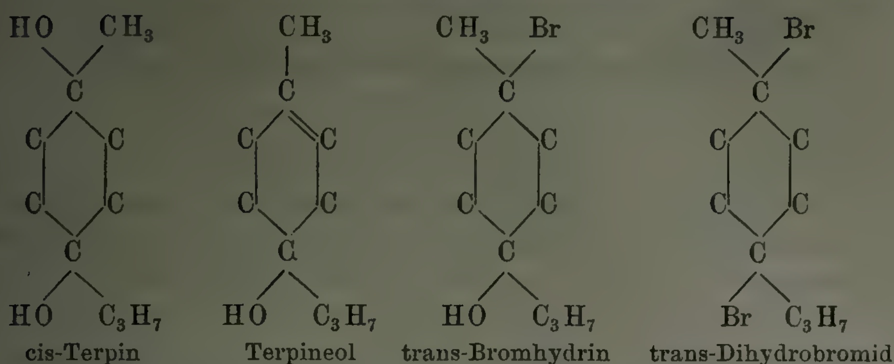
Bei Reaktionen, die von gesättigten Substanzen zu gesättigten führen, ist bei niedrigen Temperaturen die Neigung zur geometrischen Umlagerung entweder sehr gering oder gar nicht vorhanden. Deshalb liefert das cis-Dihydrobromid ausschließlich cis-Terpin und das trans-Bromid ausschließlich trans-Terpin.

Bei Reaktionen, welche dagegen von ungesättigten zu gesättigten Verbindungen führen, ist in dem Falle, wo das die geometrische Isomerie bedingende Kohlenstoffatom an der doppelten Bindung teilnimmt, die Entstehung einer cis- und einer trans-Verbindung gleich wahrscheinlich. Es wird sich also in diesem Falle hauptsächlich die trans-Verbindung bilden. Wenn daher aus cis-Terpin trans-Dihydrobromid entsteht, so muß angenommen werden, daß als Zwischenprodukt eine ungesättigte Verbindung, also Terpineol oder Dipenten entsteht, welches alsdann erst unter Bromwasserstoffaddition das trans-Dihydrobromid liefert. Wallach[1]) hat bekanntlich das Auftreten von Dipenten bei der Behandlung des Terpins mit Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,49 beobachtet und daraus den Schluß gezogen, daß das Dihydrobromid überhaupt nicht direkt aus dem Terpin entstände. Bei höheren Temperaturen mag dies auch der Fall sein, bei der Temperatur des schmelzenden Eises und der Anwendung von Eisessig-Bromwasserstoff findet aber offenbar nur die Abspaltung von einem Molekül Wasser unter Bildung von Terpineol als Zwischenvorgang statt. Nimmt man dieses an, so erklären sich alle geschilderten Vorgänge auf das Befriedigendste.

Wenn nämlich cis-Terpin in dieser Weise mit Bromwasserstoff behandelt wird, bildet sich Terpineol, das durch Addition von einem Molekül Bromwasserstoff nach obigen Sätzen fast ausschließlich das trans-Bromhydrin liefern muß, da eine doppelte Bindung aufgelöst wird. Das trans-Bromhydrin wird dann durch ein zweites Molekül in das trans-Dihydrobromid übergeführt, weil hierbei das Hydroxyl direkt ohne Durchgang durch eine doppelte Bindung durch Brom ersetzt wird:

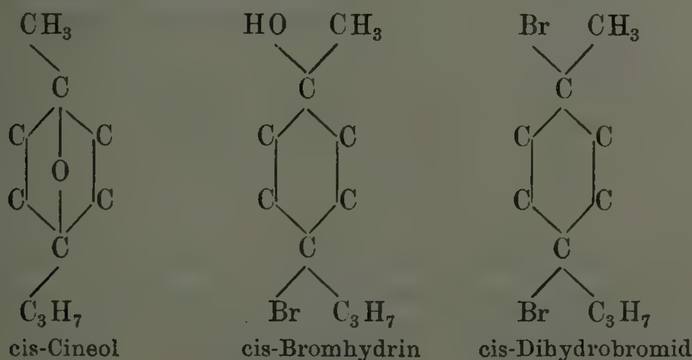
---

[1]) Lieb. Ann. 239, 18.



cis-Terpin Terpineol trans-Bromhydrin trans-Dihydrobromid

Daß die Wasserabspaltung unter den genannten Umständen nicht bis zur Bildung von Dipenten vorschreiten kann, geht aus dem Verhalten des cis-Cineols hervor, welches in diesem Falle ebensogut trans-Dihydrobromid liefern müßte, da bei dem betreffenden Vorgang als Zwischenprodukt ein Bromhydrin entsteht. Beim Cineol entsteht kein ungesättigtes Zwischenprodukt, es resultiert daher auch bei der Behandlung mit Bromwasserstoff fast ausschließlich das cis-Dihydrobromid, wie folgende Formeln zeigen:



cis-Cineol cis-Bromhydrin cis-Dihydrobromid

Bei der Einwirkung von Bromphosphor auf cis-Terpin wird offenbar weniger Terpineol gebildet und mehr Hydroxyl direkt durch Brom ersetzt, weshalb auch die Ausbeute an cis-Dihydrobromid der an trans-Dihydrobromid gleichkommt.

Wie man sieht, erklärt diese Theorie das komplizierte Verhalten der Terpenderivate bis in die kleinsten Details.

Zum Schlusse stelle ich die gewonnenen Resultate in einer kleinen Tabelle zusammen:

	Cis:	Trans:
Terpin	Schmelzp. 102 bis 105°, alt	Schmelzp. 156 bis 158°, neu
Cineol	Schmelzp. — 1°, alt	unbekannt
Dihydrochlorid .	Schmelzp. + 25°, neu	Schmelzp. + 50°, alt
Dihydrobromid .	Schmelzp. + 38 bis 40°, neu	Schmelzp. + 64°, alt

Herrn Dr. Villiger, der mich auch bei dieser Untersuchung auf das Wirksamste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

218. Ortsbestimmmungen in der Terpenreihe.

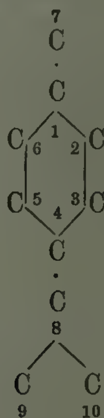
Fünfte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 27, 436 [1894].)

Die Kenntnis der Terpene und ihrer Derivate ist jetzt so weit vorgeschritten, daß eine rationelle Nomenklatur am Platze ist. Ich mache daher nach den Prinzipien der Genfer Nomenklatur folgende Vorschläge.

Nomenklatur.

Die Numerierung der Kohlenstoffatome erfolgt in folgender Weise, wobei das zugrunde liegende Cymol so aufgehängt gedacht wird, daß der Schwerpunkt möglichst tief liegt[1]):



Ich nenne das Hexahydrocymol Terpan und wende auf diesen Namen die neue Nomenklatur an. Die einzige Schwierigkeit, welche sich dabei ergibt, ist der Umstand, daß das Tetrahydrocymol hiernach den Namen Terpen erhält. Ich hatte deshalb ursprünglich an den Namen Cyman gedacht, bin aber davon wegen der französischen Nomenklatur abgekommen, in der Cymol den Namen cymène führt, und möchte nun folgenden Vorschlag machen: Wenn der Name Terpentinöl auch dem Öl des Terpentins reserviert bleiben muß, so hindert doch nichts, alle Terpene nebst Pinen und Camphen als Terpentinöle zu bezeichnen, ebenso wie der Name Alkohol ein Individuum und eine Klasse bezeichnet. Die beiden wichtigsten Klassen der Terpentinöle sind heutzutage die Dihydrocymole und das Camphen mit dem wahrscheinlich dazu gehörigen Pinen. Man würde nun eine sehr übersichtliche Nomenklatur bekommen, wenn man das Dihydrocamphen mit dem Namen Camphan bezeichnete. Es würde dann heißen: „Die Terpentinöle zerfallen in zwei Klassen, in die Terpadiëne und die Camphene.“ Die hieraus abgeleiteten Namen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

---

[1]) Vgl. Wallach, Lieb. Ann. 277, 105.

Terpangruppe		Camphangruppe	
neu	alt	neu	alt
Terpan	Hexahydrocymol	Camphan	Dihydrocamphen
Terpen	Tetrahydrocymol	Camphen	Camphen (Pinen)
Terpadiën	Dihydrocymol	Camphanol	Borneol
Terpanol	Menthol	Camphanon	Campher
Terpenol	Terpineol	Camphadion	Campherchinon
Terpadiol	Terpin		
Terpanon	Menthon		
Terpadiënon	Carvol		

Die doppelten Bindungen im Ringe werden nach meinen früheren Vorschlägen bezeichnet. Δ^1 bedeutet eine doppelte Bindung im Ringe, welche sich vom ersten zum zweiten Kohlenstoffatom erstreckt. Bei den doppelten Bindungen, welche von einem Ringkohlenstoff zu einem Kohlenstoffatom der Seitenkette gehen, setze ich die Zahl des Kohlenstoffs in der Seitenkette in Klammer hinzu, so daß $\Delta^{1(7)}$ eine doppelte Bindung zwischen dem Ringkohlenstoff 1) und dem Seitenkettenkohlenstoff 7) bedeutet. Bezeichnungen wie $\Delta^{1,4(8)}$ sind danach leicht verständlich, es bedeutet diese z. B. zwei doppelte Bindungen, von denen die eine vom Ringkohlenstoff 1) zum Ringkohlenstoff 2) geht, während die andere zwischen Ringkohlenstoff 4) und Seitenkohlenstoff 8) liegt. Die vollständigen wissenschaftlichen Namen einiger Substanzen würden daher nach der anfangs dargestellten Numerierung folgende sein:

Namen von Substanzen, deren Konstitution festgestellt ist:

Tertiäres Carvomenthol	= Terpan(1)ol
Sekundäres Carvomenthol	= Terpan(2)ol
Menthol	= Terpan(3)ol
Tertiäres Menthol	= Terpan(4)ol
Terpin	= Terpan(1,4)diol
Tetrahydrocarvol	= Terpan(2)on
Menthon	= Terpan(3)on
Terpineol (fest)	= Δ^1-Terpen(4)ol
Terpineol (Fliedergeruch)	= Δ^3-Terpen(1)ol
Carvomenthen	= Δ^1-Terpen
Menthen	= Δ^3-Terpen
Tertiäres Carvomenthylbromid	= (1)-Bromterpan
Carvomenthylbromid	= (2)-Bromterpan
Menthylbromid	= (3)-Bromterpan
Tertiäres Menthylbromid	= (4)-Bromterpan
Dipentendihydrobromid	= {cis-(1,4)-Dibromterpan trans-(1,4)-Dibromterpan

Die doppelten Bindungen in den Terpenen und den Terpadiënen können unter zwei Gesichtspunkten betrachtet werden, erstens nach der Bindungsweise der beteiligten Kohlenstoffatome und zweitens nach dem Umstande, ob sie im Ringe, halb im Ringe und halb in der Seitenkette, oder ganz in der Seitenkette liegen. Ich schlage für diese Verhältnisse folgende Bezeichnungen vor:

Terpene.

Anzahl 6 ohne Berücksichtigung der Cistransisomerie und der Enantiomorphie.

Bindungsverhältnisse der doppelten Bindungen.

Zahl	Bindungsweise
1	sekundär—sekundär
2	primär—tertiär
2	sekundär—tertiär
1	tertiär—tertiär

Es bedeutet der Ausdruck sekundär—sekundär, daß die beiden an der doppelten Bindung beteiligten Kohlenstoffatome im Terpan sekundär mit Kohlenstoff verbunden sind usw.

Lage der doppelten Bindungen.

Zahl	Lage	Bezeichnung
3	ganz im Ringe	cyklisch
2	halb im Ringe	hemicyklisch
1	ganz in der Seitenkette	acyklisch

Terpadiëne.

Anzahl 14 ohne Berücksichtigung der Cistransisomerie und der Enantiomorphie.

Zahl	Lage der doppelten Bindungen	
5	cyklisch	cyklisch
4	cyklisch	hemicyklisch
1	hemicyklisch	hemicyklisch
3	cyklisch	acyklisch
1	hemicyklisch	acyklisch

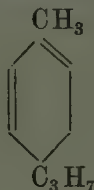
Das Folgende wird die Notwendigkeit der Ausbildung der chemischen Sprache nach dieser Richtung dartun.

Erster Abschnitt.

Die Konstitution des Dipententetrabromids.

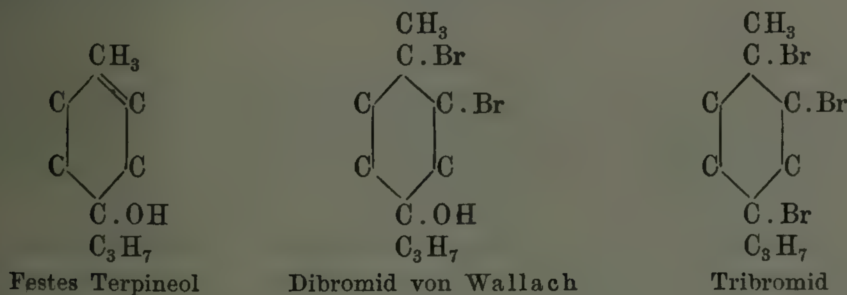
Die folgende Abhandlung bezweckt die Ermittelung der Konstitution des Dipentens, Terpinolens und Terpinens.

Wallach hält in der jüngst in diesen Berichten erschienenen Mitteilung über Isomerien innerhalb der Terpenreihe an der schon früher von ihm für das Dipenten aufgestellten Formel $\Delta^{1,6}$-Terpadiën fest,



obgleich er bei der Addition von Halogenwasserstoff eine Verschiebung der doppelten Bindung annehmen muß. Der Grund, weshalb er diese Annahme macht, liegt in der optischen Aktivität des Kohlenwasserstoffs, welche nach einer heute allgemein angenommen Lehre die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffs voraussetzt. Mir schien nun eine Verschiebung der doppelten Bindung unter diesen Umständen unwahrscheinlich, und ich habe daher folgende Untersuchung angestellt, deren Resultat beweist, daß auch solche Substanzen optisch aktiv und enantiomorph sein können, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom nach der von Le Bel und van't Hoff gegebenen Definition enthalten.

Da die Ermittelung der Konstitution des Dipentens das Fundament bilden soll, auf welchem die neue Theorie aufzubauen ist, müssen dabei alle ungesättigten Verbindungen wegen der leichten Wanderung der doppelten Bindung ausgeschlossen bleiben. Die Lösung des Problems gelang unter Einhaltung dieser Bedingung durch Bromierung des dem festen Terpineol von Schimmel entsprechenden Tribromids, wobei Dipententetrabromid erhalten wurde. Da die Bromierung in der Kälte vorgenommen wird, ist eine Wanderung der Bromatome so gut wie ausgeschlossen. Das zur Anwendung kommende 1.2.4-Tribromterpan leitet sich in folgender Weise vom kristallisierten Terpineol ab, dessen Konstitution von Wallach und mir[1]) in übereinstimmender Weise nach ganz verschiedenen Methoden festgestellt worden ist:



Festes Terpineol Dibromid von Wallach Tribromid

1,2,4-Tribromterpan.

Zur Darstellung dieses Tribromids wurde das kristallisierte Terpineol zunächst nach Wallachs Vorschrift[2]) durch Eintragen von Brom in die Eisessiglösung bis zum Auftreten einer Gelbfärbung in das Dibromid umgewandelt. Das mit Wasser abgeschiedene und getrocknete Öl wurde darauf in einer Menge Eisessig-Bromwasserstoff gelöst, welche 2 Mol. Bromwasserstoff enthielt. Da die Einwirkung nur langsam vor sich geht, wurde über Nacht stehen gelassen, mit Wasser gefällt, das niederfallende Öl mit Äther aufgenommen, mit Natriumbicarbonat gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgedunstet. Als dieses ölige Tribromid in

[1]) Dritte Mitteilung. — [2]) Lieb. Ann. 277, 113.

Eisessiglösung mit 2 At. Brom versetzt wurde, schied sich nach eintägigem Stehen eine reichliche Menge von Kristallen ab, die nach dem Abfiltrieren auf dem Tonteller getrocknet und aus Äther umkristallisiert wurden. Die ursprüngliche bromhaltige Mutterlauge wurde mit Alkohol versetzt, wobei sich neben viel Öl auch noch mehr Kristalle abschieden. Die beim langsamen Verdunsten des Äthers sich zuerst abscheidenden Kristalle schmolzen bei 124° und zeigten sich bei der kristallographischen Messung, welche ich der Güte des Herrn Dr. Villiger verdanke, als identisch mit Dipententetrabromid.

Bei der fundamentalen Wichtigkeit dieser Tatsache will ich die Angaben des Herrn Dr. Villiger nebst denen des Dr. Hintze, welche Wallach[1]) mitteilt, ausführlich hierher setzen. Kristallographische Untersuchung des Dipententetrabromids aus dem 1, 2, 4-Tribromterpan.

Kristallsystem: rhombisch.

$$a:b:c = 0{,}5415:1:0{,}4642.$$
$$\text{Hintze fand} = 0{,}5238:1:0{,}4495.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\}\,\infty\bar{P}\infty.$$
$$b = \{010\}\,\infty\breve{P}\infty.$$
$$p = \{140\}\,\infty\breve{P}4.$$
$$q = \{101\}\,\bar{P}\infty.$$
$$o = \{111\}\,P.$$

Winkel:

	Gemessen	Berechnet	Hintze
(010):(140)	24°47′*	—	—
(101):(140)	74 10*	—	—
(101):($\bar{1}$01)	—	81°13′	81°16′
(100):(111)	ca. 51 20	52 8	51 57
(140):(111)	ca. 57 42	56 0,5	—
(010):(111)	—	70 35	71 10

Die Kristalle sind tafelig nach {010} mit pyramidaler Endigung, jedoch nur einseitig ausgebildet. {010} und {140} sind vorherrschend. Die Identität der Kristalle mit den von Hintze gemessenen ist unzweifelhaft.

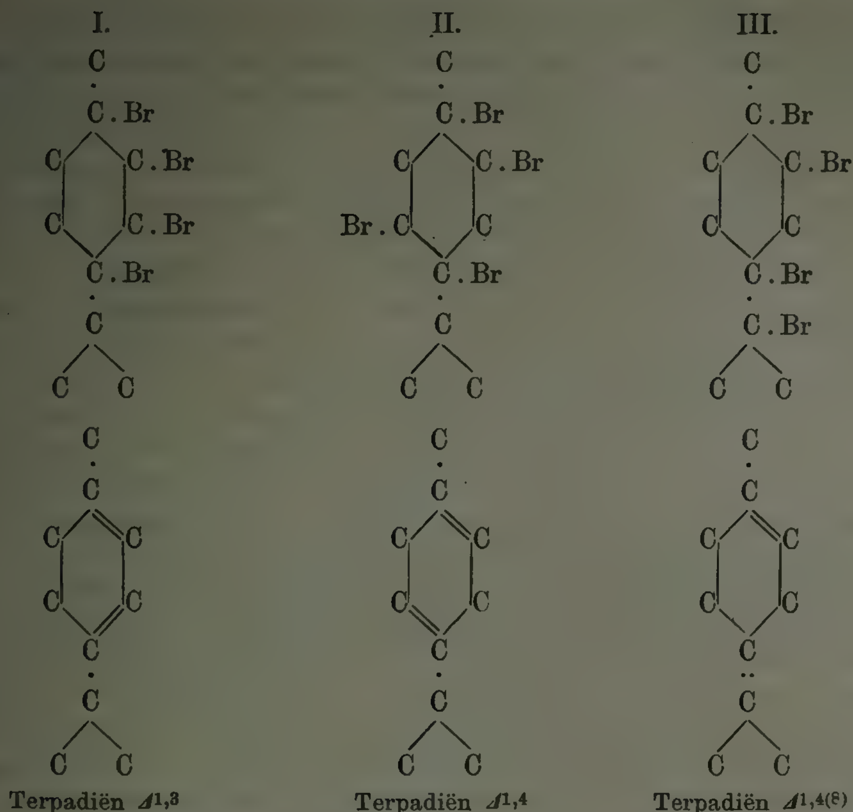
Die Stellung der vier Bromatome kann demnach in Anbetracht des Umstandes, daß, wegen der leichten Rückbildung des Dipentens aus dem Tetrabromid bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub, je zwei an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sein müssen, nur eine von folgenden drei sein:

1, 2, 3, 4; 1, 2, 4, 5; 1, 2, 4, 8.

Es sind demnach folgende drei Formeln für das Dipententetrabromid und für das Dipenten möglich:

---

[1]) Lieb. Ann. 227, 279.



Terpadiën $\Delta^{1,3}$ Terpadiën $\Delta^{1,4}$ Terpadiën $\Delta^{1,4(8)}$

Das Kohlenstoffatom 4) ist, wie man aus diesen Formeln sieht, bei der Gegenwart der doppelten Bindung Δ^1 ein merkwürdiger Punkt, indem von ihm aus drei Wege gehen, welche zu drei verschiedenen doppelten Bindungen führen, nämlich zum Kohlenstoffatom 3) oder 5) oder 8).

Die Beantwortung der Frage, welche von diesen drei Formeln dem Dipenten zukommt, kann entweder direkt oder durch Ausschließung geschehen. Im folgenden ist der Beweis geliefert, daß die dritte Formel dem Dipenten nicht zukommt, so daß man die Auswahl zwischen den beiden ersten hat.

Zweiter Abschnitt.

$\Delta^{1,4(8)}$-Terpadiën, identisch mit Terpinolen.

Wenn man die Formel des $\Delta^{1,4(8)}$-Terpadiëns in der obigen Tabelle betrachtet, so ergibt sich, daß dieselbe eine cyklische und eine hemicyklische Doppelbindung enthält. Da die hemicyklische Bindung zugleich eine tertiär-tertiäre Bindung ist, kam ich schon vor längerer Zeit auf den Gedanken, die tertiär-tertiäre Doppelbindung an einer möglichst einfachen Substanz zu studieren[1]), um dann vorkommendenfalls ihr

[1]) Vgl. die dritte Mitteilung, Ber. 26, 2563.

Vorhandensein in einem ungesättigten Derivat des Terpans konstatieren zu können. Das Ergebnis dieses Versuches war ein überraschend günstiges.

Die einfachste Substanz, welche eine tertiär-tertiäre Doppelbindung enthält, ist das symmetrische Tetramethyläthylen. Da die Methoden zur Darstellung dieses Körpers, welche Eltekow und Pawlow[1]) beschrieben haben, sehr umständlich sind, ging ich vom Pinakon aus, verwandelte dies durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff in das schon von Pawlow beschriebene Dibromid des Tetramethyläthylens und isolierte daraus mittelst Eisessig und Zinkstaub das Tetramethyläthylen. Herr Prof. Thiele hatte darauf die Güte, auf meinen Wunsch die Darstellungsmethode des Tetramethyläthylens auszuarbeiten, und die Wirkung des Nitrosochlorids auf den Kohlenwasserstoff zu untersuchen. Er fand, wie aus der nachfolgenden Mitteilung[2]) ersichtlich ist, daß das Tetramethyläthylen sich bei der Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure sofort in ein kristallinisches, prächtig blaues Nitrosochlorid verwandelt, welches sich nicht nur durch die Farbe von den bisher bekannten Nitrosochloriden der Terpentinöle unterscheidet[3]), sondern auch durch sein chemisches Verhalten. Es zerfällt nämlich schon beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol in die Komponenten und gleicht darin den lockeren, sog. Molekularadditionsprodukten der Halogene. Hierdurch war also ein ausgezeichnetes Mittel gefunden, um die tertiär-tertiäre Doppelbindung zu erkennen, und es handelte sich zur Erreichung eines sicheren Standpunktes nur darum, ein solches Terpanderivat aufzufinden, welches eine kristallisierende, blaue Nitrosochloridverbindung liefert. Dies wurde auf folgendem Wege erreicht.

Wallach hat durch Bromierung des 1,4-Dibromterpans ein bei 110° schmelzendes Tribromid erhalten. Dieses liefert, wie weiter unten beschrieben ist, bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub das Acetat eines Terpenols. Die Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub auf gebromte Derivate kann ferner nach meinen Untersuchungen in vier verschiedenen Weisen verlaufen:

I. Bei zwei benachbarten Bromatomen:

1. Zwei Bromatome werden unter Bildung einer Doppelbindung eliminiert.

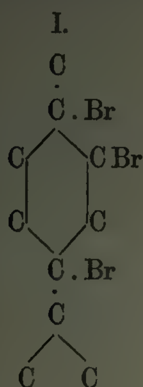
II. Bei einzelstehenden Bromatomen:

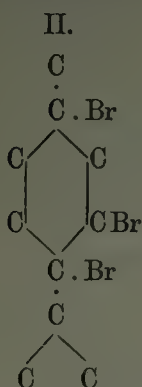
2. Das Brom wird durch Wasserstoff ersetzt.
3. Bromwasserstoff wird abgespalten.
4. Aus dem Bromid wird ein Acetat gebildet.

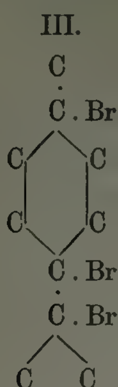
---

[1]) Lieb. Ann. **196**, 124. — [2]) Ber. **27**, 454. — [3]) Wallach hat ganz vor kurzem, Lieb. Ann. **277**, 153, eine in diese Klasse gehörige Nitrosochloridverbindung des $C_{10}H_{16}O$ aus Dihydrocarveol beobachtet. Er sagt darüber aber nur: „Mit Nitrosochlorid vereinigt sich der Körper zu einer tiefblau gefärbten Flüssigkeit, die bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.“

Wenn daher aus Wallachs Tribromid ein Terpenolacetat entsteht, so müssen mindestens zwei Bromatome benachbart sein. Hiernach sind für das Tribromid drei Formeln denkbar:







Nur die Formel III führt durch Entbromung zu einem Derivat mit einer tertiär-tertiären Doppelbindung. Da nun Wallachs Tribromid bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig zu einem Terpenolacetat führt, welches ein kristallisierendes blaues Nitrosochlorid liefert, so entspricht es der Formel III.

$\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-olacetat.

30 g Tribromid wurden mit 200 g Eisessig übergossen und unter sehr guter Kühlung mit Eis durch allmähliches Eintragen von 30 g Zinkstaub reduziert. Man muß hierbei fortwährend umschütteln und so stark abkühlen, daß immer ein Teil der Essigsäure gefroren ist, weil sonst viel Kondensationsprodukte entstehen. Verfährt man dagegen nach obiger Vorschrift, so verläuft die Reaktion beinahe quantitativ. Als nach einer halben Stunde eine Probe sich als bromfrei erwies, wurde abfiltriert, mit Wasser verdünnt, mit Soda annähernd neutralisiert und mit Äther mehrmals extrahiert. Die durch Soda von aller Essigsäure befreite ätherische Lösung hinterließ nach dem Entfernen des Äthers eine Flüssigkeit, welche bei 17 mm Druck zum größten Teil zwischen 110 und 120° überging. Daneben hatten sich nur minimale Mengen von Kohlenwasserstoffen und Kondensationsprodukten gebildet. Die Ausbeute betrug 80 Proz. der Theorie. Bei der Verseifung liefert das Acetat ein neues Terpenol.

$\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ol.

Das Acetat wurde mit überschüssigem, alkoholischem Kali durch Erhitzen auf dem Wasserbade verseift. Beim Verdünnen und Abkühlen der Flüssigkeit schieden sich lange Nadeln aus, welche zur Reinigung aus Äther umkristallisiert wurden, woraus die Substanz in dicken Prismen vom Schmelzpunkt 69 bis 70° auskristallisiert. Das neue Terpenol besitzt denselben Geruch nach Ledum palustre wie das feste

Terpenol von Schimmel, ist aber leicht von demselben zu unterscheiden, da dieses bei 35⁰ schmilzt. Dieser schöne Körper ist leicht flüchtig, destilliert unzersetzt und verhält sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wie die anderen Terpenole.

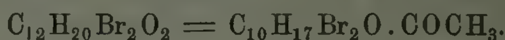
Dibromid des $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ols (4,8-Dibromterpen-1-ol).

Wird dargestellt durch Eintragen der berechneten Menge Brom in eine alkoholisch-ätherische Lösung des Terpenols. Beim Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert es in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 114 bis 115⁰ aus.

Dibromid des $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-olacetats.

Verfährt man in gleicher Weise mit dem Acetat, so erhält man glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 103⁰.

Die Analyse dieser Substanz führte zu der Formel:

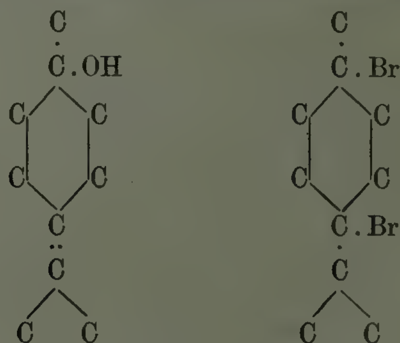


$$C_{12}H_{20}Br_2O_2 = C_{10}H_{17}Br_2O.COCH_3.$$

Analyse:	Ber. Prozente:	C 40,45,	H 5,62,	Br 44,94.
	Gef. „	„ 40,20,	„ 5,89,	„ 44,78.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Terpenol und sein Acetat.

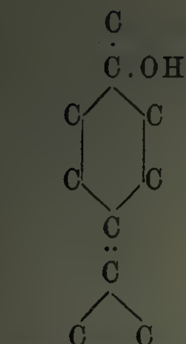
Beide Substanzen geben mit größter Leichtigkeit mit Eisessig-Bromwasserstoff das trans-1,4-Dibromterpan (Dipentendihydrobromid) vom Schmelzpunkt 64⁰ und verhalten sich daher genau so wie die beiden bekannten Terpenole:



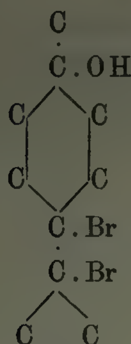
Es folgt daraus der wichtige Satz, daß bei der Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung $\Delta^{4(8)}$ das Brom an den im Ring befindlichen Kohlenstoff 4) tritt.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Dibromide des Terpenols und seines Acetats.

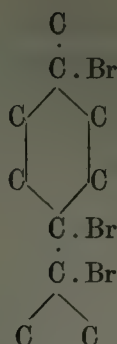
Beide Substanzen geben ebenfalls mit Leichtigkeit beim Zusammenbringen mit Eisessig-Bromwasserstoff das 1,4,8-Tribromid von Wallach, also die Substanz, von welcher ausgegangen wurde. Dies dient zum Beweis, daß im Laufe der geschilderten Reaktionen keine Wanderungen stattgefunden haben.



$\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ol



Dibromid



Tribromid von Wallach

Das so erhaltene Tribromid zeigte nach einmaligem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt 110° und war in jeder Beziehung mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Nitrosochlorid des $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-olacetats.

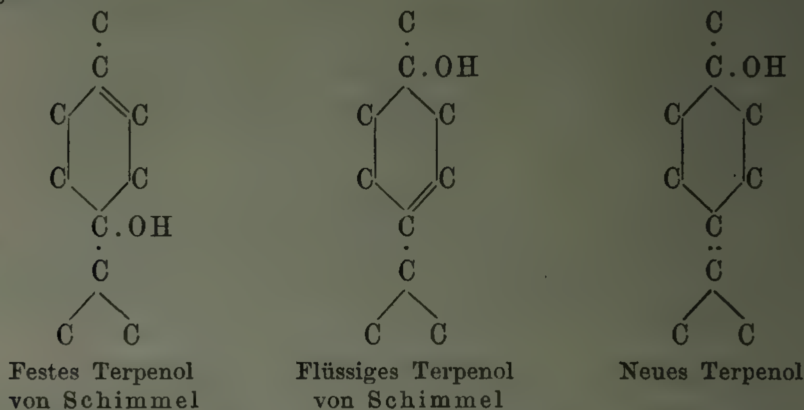
Versetzt man die Lösung des Terpenolacetats in alkoholischer Salzsäure nach der von Thiele gegebenen Vorschrift mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit sofort rein blau und wird nur dann grün, wenn ein Überschuß von Natriumnitrit eingetragen wird. Auf Zusatz von Eis scheiden sich blaue Öltropfen aus, die schwerer als Wasser sind und sehr bald zu blauen Kristallen erstarren, welche unter dem Mikroskop als schön ausgebildete Prismen erscheinen. Die blaue Farbe tritt nur in dickeren Schichten hervor.

Die Substanz wird am besten durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser gereinigt. Man erhält sie so in spitzigen, himmelblauen, atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 82°.

Die Substanz ist viel weniger flüchtig als das Nitrosochlorid des Tetramethyläthylens. Wie dieses zerfällt sie beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol unter Entfärbung in die Komponenten. Gegen Bromwasserstoff-Eisessig verhält sie sich indessen verschieden. Beide Nitrosochloride lösen sich darin mit brauner Farbe, die Verbindung des Tetramethyläthylens wird dabei nicht verändert, das Nitrosochlorid des Terpenolacetats scheidet dagegen nach kurzem Stehen eine reichliche Menge von farblosen Kristallen aus, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. Aus der Verschiedenheit im Verhalten geht hervor, daß der im Terpenol befindliche Ring bei dieser Reaktion beteiligt sein muß.

Die vollständige Übereinstimmung in der Bildung und im Verhalten der Nitrosochloride des Tetramethyläthylens und des Terpenolacetats beweist, daß im letzteren eine tertiär-tertiäre Doppelbindung enthalten sein muß. Da diese in einem Terpanderivat nur einmal und zwar zwischen den Kohlenstoffatomen 4) und 8) vorkommen kann, ist die Stellung der doppelten Bindung im neuen Terpenol festgestellt. Die Stellung der Hydroxylgruppe ergibt sich aus dem Umstande, daß das Terpenol 1,4-Dibromterpan gibt.

Da ferner nach den in der dritten Mitteilung beschriebenen Versuchen für das flüssige Terpenol nur die Wahl zwischen den beiden Formeln $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ol und Δ^{3}-Terpen-1-ol bleibt, so ist damit auch die Konstitution des flüssigen Terpenols (Fliedergeruch von Schimmel) festgestellt.



Festes Terpenol von Schimmel — Flüssiges Terpenol von Schimmel — Neues Terpenol

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch das Terpenol selbst ein festes, blaues Nitrosochlorid liefert, welches aber nicht näher untersucht wurde.

Abspaltung von Wasser aus dem $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1·ol.

Dieses Terpenol spaltet beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, ebenso wie die beiden anderen, sofort Wasser ab unter Bildung von Terpadiënen.

Da Wallach die Beobachtung gemacht hat, daß die Säuren hierbei zugleich eine Umlagerung der ursprünglich entstandenen Terpadiëne bewirken, wurden Bedingungen aufgesucht, unter denen die Wasserabspaltung in einem alkalisch reagierenden Medium vor sich geht.

Erhitzt man das $\Delta^{4(8)}$-Terpenolacetat mit Chinolin bis zum Siedepunkt des letzteren, so destilliert ein Terpentinöl über, welches kristallisierende Bromide liefert. Da die Beobachtung lehrte, daß bei längerem Erhitzen die Beschaffenheit der Bromide sich änderte, wurde so verfahren, daß das entstandene Terpentinöl möglichst kurze Zeit mit dem heißen Chinolin in Berührung blieb.

1 Tl. Terpenolacetat wurde in 5 Tle. siedendes Chinolin eingetropft, wobei Sorge getragen wurde, daß das Chinolin nur ganz langsam mit den Terpentinöldämpfen überging.

Das Destillat wurde mit Schwefelsäure von dem Chinolin befreit und nach dem Trocknen über Kali über Natrium fraktioniert. Das Produkt zeigte einen Siedepunkt von circa 183 bis 186° und gab mit Eisessig-Bromwasserstoff das trans-1, 4-Dibromterpan.

Beim Versetzen der alkoholisch-ätherischen Lösung des Terpentinöls mit 2 At. Brom bildete sich ein unbekanntes, in schönen, langen Prismen kristallisierendes Bromid vom Schmelzpunkt 69 bis 70°, welches sich

bei der Analyse als ein Dibromid erwies. Durch Anwendung von 4 At. Brom entstanden Produkte, deren Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen zwischen 110 und 118° gefunden wurde. Beim Umkristallisieren konnten diese in Form von Blättchen erhalten werden, welche von Herrn Dr. Villiger als identisch mit dem Tetrabromide des Terpinolens von Wallach erkannt wurden.

Infolgedessen wurde das Terpinolen nach Wallachs Methode durch Erhitzen von kristallisiertem Terpineol von Schimmel mit 30 proz. Oxalsäurelösung dargestellt und in alkoholischer Lösung mit 2 At. Brom versetzt. Es schieden sich hierbei in der Tat dieselben Prismen vom Schmelzpunkt 69 bis 70°, wenn auch nur in geringer Menge, ab.

Als dieses Dibromid in alkoholisch-ätherischer Lösung weiter bromiert wurde, bildeten sich in reichlicher Menge die bei 118° unter Gasentwickelung schmelzenden Blättchen des von Wallach beschriebenen Terpinolentetrabromids. Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, daß sich beim Erhitzen des $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-olacetats mit Chinolin Terpinolen bildet.

Konstitution des Terpinolens und seines Dibromids.

Da die Darstellung des Terpinolens nach Wallachs Methode leichter ist als nach der oben beschriebenen, wurde die erstere benutzt, aber in folgender Weise abgeändert.

Wallach hatte beobachtet, daß die Menge des gebildeten Terpinolens mit der längeren Dauer der Einwirkung der Oxalsäure abnimmt. Deshalb wurde das geschmolzene Terpenol unter gleichzeitigem Durchströmen von Wasserdampf in die kochende Oxalsäurelösung eingetropft. Wenn man den Zufluß des Terpenols so reguliert, daß in der Minute 1 g eintropft, so ist die Zersetzung desselben so gut wie vollständig, während das Terpentinöl sofort der schädlichen Einwirkung der Oxalsäure entzogen wird. Das so erhaltene Terpentinöl wurde dann fraktioniert, wie es Wallach getan, später wurde indessen bemerkt, daß hierbei viel Terpinolen verändert wird, weshalb die Fraktionierung im Vakuum vorgenommen wurde.

Bei der Darstellung des Tetrabromids nach Wallach durch Bromieren in alkoholisch-ätherischer oder Eisessiglösung wurde die unliebsame Erfahrung gemacht, daß diese Operation in einigen Fällen gelang, während in anderen Fällen nur ein Öl gebildet wurde. Ganz sicher gelingt die Darstellung, wenn man, wie Herr Villiger gefunden hat, das Terpentinöl mit gleichen Teilen Amylalkohol und dem doppelten Äther vermischt und dann das Brom unter Abkühlen einträgt. Es scheidet sich das Tetrabromid bei Anwendung von Mengen bis zu 10 g in dem Maße, wie der Äther verdunstet — man gießt die Flüssigkeit in eine Schale — fast sofort in sehr voluminösen Blättchen ab.

Aus diesem Tetrabromid kann man nun reines Terpinolen gewinnen, wenn man es mit Eisessig übergießt und unter starker Abkühlung

Zinkstaub einträgt. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Extrahieren mit Äther, Behandlung mit kohlensaurem Natron, erhält man nach dem Verjagen des Äthers das Terpinolen als eine Flüssigkeit, die sich nicht ohne Veränderung destillieren läßt. Als eine Probe 10 Minuten bis zum Sieden erhitzt wurde, war sie ganz dickflüssig geworden und gab beim Bromieren in Amylalkohol nur Öl und keine Kristalle, während das nicht destillierte Terpinolen eine äußerst reichliche Kristallisation lieferte. Im Vakuum siedet es unverändert bei 75° unter 14 mm Druck. Unter gewöhnlichem Druck wurde der Siedepunkt bei 183 bis 185° korr. gefunden.

Dieses nahezu reine Terpinolen wurde nun in alkoholisch-ätherischer Lösung mit 2 At. Brom versetzt.

Beim Verdunsten erhielt man eine fast feste, aus den schönen Prismen des Dibromids bestehende Masse. Als diese in Eisessig gelöst und mit Eisessig-Bromwasserstoff versetzt wurde, erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei von Kristallblättchen, die sich bei der Untersuchung als das von Wallach entdeckte gebromte Dipentendihydrobromid, 1, 4, 8-Tribromterpan, erwiesen. Es konnte dies mit Leichtigkeit nachgewiesen werden, da die Blättchen zunächst nach der Behandlung mit Essigäther und Methylalkohol nach Wallachs Vorschrift den Schmelzpunkt des Tribromids von 110° zeigten. Viel beweisender als der Schmelzpunkt ist die Überführung in das blaue Nitrosochlorid des $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-olacetats, Schmelzpunkt 82°, nach der früher beschriebenen Methode. 0,3 g des Dibromids — so außerordentlich schön sind diese Reaktionen — genügten, um den Nachweis mit aller Sicherheit zu führen. Das Dibromid wurde mit Eisessig und Eisessig-Bromwasserstoff in das Tribromid übergeführt, dies mit Eisessig und Zinkstaub in das Terpenolacetat verwandelt, welches endlich bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure und Natriumnitrit die bekannte blaue, so schön kristallisierende Nitrosochloridverbindung lieferte. Hierdurch ist die Konstitution des Terpinolens mit derselben Sicherheit festgestellt, wie die irgend einer von den bekanntesten organischen Verbindungen. Es ist dies zugleich auch der erste Fall, daß die Konstitution eines Terpentinöls festgestellt ist.

Ableitung der Formel des Terpinolens und seines Dibromids.

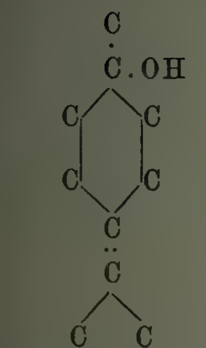
Die Formel des $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-olacetats ist oben festgestellt worden, ebenso die des 1, 4, 8-Tribromids, da dieses in das Acetat verwandelt und aus dem Acetat wieder regeneriert werden kann. Wenn das Terpinolen ohne Verschiebung der doppelten Bindung aus dem Acetat entsteht, so muß, wie ein Blick auf die Formeln lehrt, das Terpinolen mit Bromwasserstoff 1, 4-Dibromterpan geben, was auch der Fall ist. Die Addition von zwei Bromatomen kann in doppelter Weise vor sich gehen, indem entweder Δ^{1}-4, 8-Dibromterpen oder $\Delta^{4(8)}$-1, 2-Dibromterpen gebildet wird. In ersterem Falle würde durch Addition

von Bromwasserstoff 1,4,8-Tribromterpan regeneriert werden, im zweiten müßte ein dem festen Terpenol von Schimmel entsprechendes Tribromid, 1,2,4-Tribromterpan, entstehen. Da nun das 1,4,8-Tribromid zurückgebildet wird, so ist das Dibromid ein Δ^{1}-4,8-Dibromterpen. Da ferner das Terpinolen mit Bromwasserstoff das 1,4-Dibromterpan und mit 2 At. Brom ein Dibromid liefert, welches bei der Behandlung mit Bromwasserstoff 1,4,8-Tribromterpan regeneriert, so findet bei der Abspaltung von Essigsäure aus dem $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-olacetat keine Wanderung der Doppelbindungen statt und es ist daher das Terpinolen das $\Delta^{1,4(8)}$-Terpadiën.

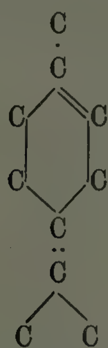
In der folgenden Tabelle ist der Zusammenhang der einzelnen Glieder der Terpinolengruppe durch Formeln erläutert:

Terpinolengruppe.

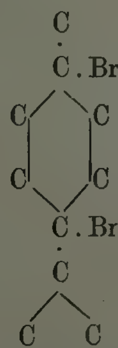
Verhalten gegen Bromwasserstoff.



$\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ol



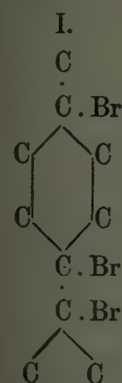
Terpinolen
$\Delta^{1,4(8)}$-Terpadiën



Dihydrobromid d. Dipentens
1,4-Dibromterpan

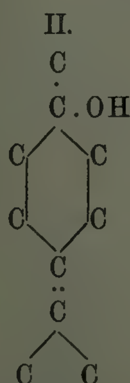
1,4,8-Tribromid als Anfangs- und Endpunkt der Umwandlungen.

I.



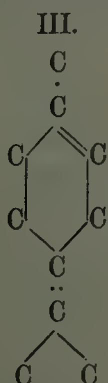
1,4,8-Tribromid

II.



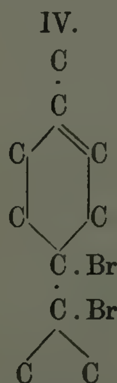
$\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ol

III.



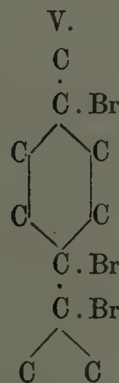
Terpinolen

IV.



Terpinolendibromid
Δ^{1}-4,8-Dibromterpen

V.



1,4,8-Tribromterpan

Dritter Abschnitt.

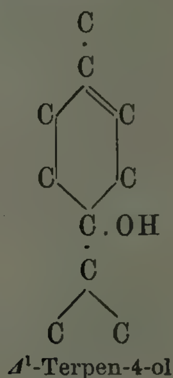
Konstitution des Dipentens.

Die Entstehung des Dipententetrabromids durch Bromierung des 1, 2, 4-Tribromterpans beweist, daß ersteres die vier Bromatome nur in folgenden drei Stellungen enthalten kann:

1, 2, 3, 4; 1, 2, 4, 5; 1, 2, 4, 8.

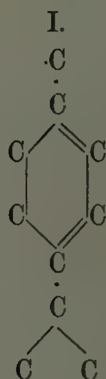
Da die Stellung 1, 2, 4, 8 dem Terpinolentetrabromid zukommt, so kann das Dipententetrabromid nur den beiden ersten Formeln entsprechen.

Wenn man die Bildung des Dipentens durch Wasserabspaltung aus dem festen Terpenol von Schimmel, Δ^1-Terpen-4-ol, betrachtet, so ergibt sich, daß dabei, abgesehen von Wanderungen der doppelten Bindungen, drei Terpadiëne entstehen können, welche den drei Tetrabromiden entsprechen, die als Bromierungsprodukte des 1, 2, 4-Tribromterpans der Theorie nach möglich sind.

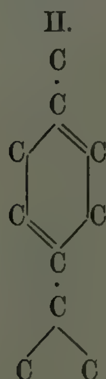


Δ^1-Terpen-4-ol

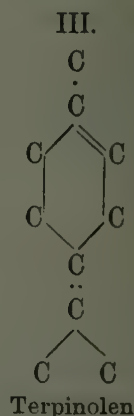
I.



II.



III.



Terpinolen

In bezug auf die Frage, in welcher von den drei Richtungen die Wasserabspaltung wahrscheinlich ist, kann nach den Erfahrungen, die beim Studium der Hydroterephtal- und Hydrophtalsäuren gemacht worden sind, folgendes gesagt werden.

Bei sonst gleichen Umständen findet die Abspaltung im Ringe leichter statt als in offenen Ketten. Da andererseits tertiär gebundener Wasserstoff unter gleichen Umständen immer leichter abgespalten wird als sekundärer, so erscheint der tertiäre Wasserstoff des Kohlenstoffatoms 8) ebenso beweglich wie die sekundären der Kohlenstoffatome 3) und 5). Ferner ist konstatiert, daß eine doppelte Bindung die andere anzieht. Da nun die Verhältnisse der Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen 3) und 5) ganz gleiche sind, die doppelte Bindung Δ^1 aber eine Anziehungskraft auf eine zweite von 4) aus entstehende Doppelbindung nach dem Kohlenstoffatom 3) hin ausübt, so erscheint die Entstehung der Doppelbindung zwischen 4) und 5) weniger wahrscheinlich als derjenigen zwischen 4) und 3). Als etwa gleichbegünstigte Stellungen erscheinen demnach die doppelten Bindungen zwischen 3) und 4) sowie zwischen 4) und 8).

Demnach werden aus dem Δ^1-Terpen-4-ol durch Wasserabspaltung nur die $\Delta^{1,3}$- und $\Delta^{1,4(8)}$-Terpadiëne gebildet werden können. In der Tat entstehen nun auch nach Wallachs Beobachtungen aus diesem Terpenol nur zwei Terpadiëne[1]), welche der Bedingung, daß keine Wanderung der doppelten Bindung stattgefunden hat, genügen, nämlich das Terpinolen und das Dipenten. Das dritte Terpadiën, welches aus dem Terpenol entsteht, das Terpinen, liefert nämlich mit Bromwasserstoff nicht das 1,4-Dibromterpan und genügt daher der obigen Bedingung nicht. Das Dipenten ist daher das $\Delta^{1,3}$-Terpadiën.

In bezug auf die Bedingungen, unter denen einmal Terpinolen und ein anderes Mal Dipenten gebildet wird, kann ich Wallachs Meinung nicht teilen, welcher annimmt, daß Terpinolen immer zuerst gebildet und nur bei Anwendung hoher Temperaturen umgelagert wird. Das Acetat des kristallisierten Terpenols von Schimmel liefert bei der Destillation mit Chinolin Dipenten. Da nun das Acetat des $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ols Terpinolen gibt, so kann die Entstehung des Dipentens nicht der hohen Temperatur zugeschrieben werden. Ich glaube, daß aus dem kristallisierten Terpenol von Schimmel in alkalischer Flüssigkeit Dipenten, in saurer Terpinolen gebildet wird, und daß das Kaliumbisulfat bei Wallachs Versuch wie eine alkalisch reagierende Substanz im Gegensatz zur Schwefelsäure und Oxalsäure gewirkt hat.

Daß Wallach andererseits Recht hat, wenn er das Auftreten des Terpinens bei der Destillation des Δ^1-Terpen-4-ols mit Oxalsäure der umlagernden Wirkung der Säure zuschreibt, geht daraus hervor, daß auch das $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ol, welches, mit Chinolin destilliert, Terpinolen liefert, bei der Behandlung mit heißer Oxalsäurelösung viel Terpinen neben wenig Terpinolen erzeugt.

---

[1]) Wallach sagt (Lieb. Ann. 275, 109): „Das kristallisierte Terpineol bildet also das vorzüglichste Material für Gewinnung von Dipenten und Terpinolen."

Die einzige Reaktion, welche gegen die aufgestellte Formel des Dipentens zu sprechen scheint, ist die von Wallach beobachtete Bildung des Dipententetrabromids bei der Behandlung des von ihm als Monobromisocymol[1]) betrachteten Körpers mit Bromwasserstoff. Nun gibt aber Wallach den Siedepunkt dieses Körpers auf 140 bis 145° bei 13 bis 15 mm Druck an. Ein Monobromid müßte indessen bei so niedrigem Druck bei 100 bis 105° sieden. Ich glaube daher, daß sein Monobromisocymol ein durch hochsiedende, sauerstoffhaltige Verbindungen verunreinigtes Dibromdipenten gewesen ist, welches mit Bromwasserstoff leicht das Tetrabromid liefern könnte.

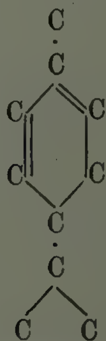
Vierter Abschnitt.

Die Konstitution des Terpinens.

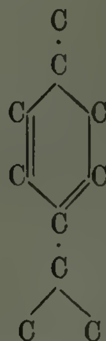
Da das Terpinen mit Bromwasserstoff nicht das 1, 4-Dibromterpan liefert, gehört es nicht zu den drei direkt von Δ^1-Terpen-4-ol ableitbaren Terpadiënen.

Da es ferner stets als Endprodukt der Einwirkung von Säuren auf andere Terpadiëne auftritt, ist anzunehmen, daß wegen der gegenseitigen Anziehung der Doppelbindungen diese in benachbarter Stellung sind.

Da endlich die benachbarte Stellung $\Delta^{1,3}$ dem Dipenten entspricht, so bleiben von cyklischen, benachbarten Stellungen nur $\Delta^{1,5}$ und $\Delta^{3,5}$ übrig. Ich schließe daraus, daß es zwei Terpinene gibt, von denen das der Stellung $\Delta^{1,5}$ entsprechende voraussichtlich einen höheren Siedepunkt haben wird als das andere, da Δ^1-Terpen 7° höher siedet als Δ^3-Terpen.



Höher siedendes Terpinen

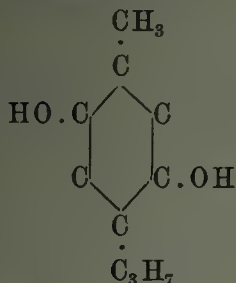


Niedriger siedendes Terpinen

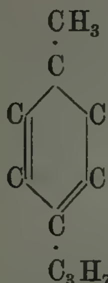
Diese Betrachtungen gewinnen besonderes Interesse, wenn man sich des synthetischen Terpadiëns erinnert, welches ich vor einem Jahre[2]) aus Methylisopropylsuccinylobernsteinsäureäther dargestellt habe. Als Ausgangspunkt diente der Methylisopropylchinit. Ich erwartete damals,

[1]) Lieb. Ann. **264**, 16. — [2]) Ber. **26**, 233.

analog meinen Erfahrungen über die Hydroterephtalsäuren, ein $\Delta^{1,4}$-Terpadiën zu erhalten, welches mit Bromwasserstoff das Dipentendihydrobromid geben müßte, und war sehr erstaunt, einen terpinenähnlichen Kohlenwasserstoff zu bekommen, der aber wegen seines niedrigeren Siedepunktes nicht Terpinen sein konnte. Jetzt liegen diese Verhältnisse ganz klar. Bei der Bildung der beiden doppelten Bindungen überwiegt im Terpentinöl die Anziehung der Doppelbindungen zueinander die Anziehung der Seitenketten, es bildet sich ein Terpinen und zwar das niedriger siedende $\Delta^{3,5}$-Terpinen:



Methylisopropylchinit



$\Delta^{3,5}$-Terpadiën

Daß gerade dieses Terpinen gebildet wird, erklärt sich durch den Umstand, daß das leichter bewegliche Wasserstoffatom 4) zuerst entfernt wird. Die so entstandene doppelte Bindung Δ^{3} zieht dann die zweite, später auftretende unter Bildung des $\Delta^{3,5}$-Terpadiëns an.

Beziehungen zwischen optischer Aktivität und chemischer Konstitution.

Nach den Resultaten der obigen Untersuchung enthält das Dipenten keinen asymmetrischen Kohlenstoff nach der Definition von Le Bel und van 't Hoff, und ist doch die racemische Verbindung zweier enantiomorpher Substanzen.

Da das Dipenten das erste Beispiel dafür ist, daß die Le Bel und van 't Hoffsche Lehre einer Erweiterung bedarf, wäre es voreilig, eine Theorie aufzustellen. Man kann daher nur sagen: „Die optische Aktivität des Limonens beruht auf einer Asymmetrie des Moleküls, welche nicht an das Vorkommen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Sinne der Le Bel und van 't Hoffschen Lehre gebunden ist."

Schließlich sage ich Herrn Dr. Villiger, der an mehreren Stellen fördernd in den Gang der Untersuchung eingegriffen hat, für seine treffliche Hilfe meinen besten Dank.

---

219. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Sechste vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 27, 810 [1894].)

Eucarvol, ein neues Carvol.

H. Goldschmidt und Elias Kisser[1]) haben das Hydrobromcarvoxim durch Behandlung mit alkoholischem Kali in ein Isomeres des Carvoxims, das Isocarvoxim, übergeführt. Als sie nun, in der Hoffnung, das zugehörige Isocarvol zu erhalten, das Hydrobromcarvol der gleichen Behandlung unterwarfen, bekamen sie ein Öl, das durch den Geruch und alle Reaktionen als Carvol erkannt wurde. Diese Beobachtung läßt sich nur dadurch erklären, daß ihr Hydrobromcarvol noch reichliche Mengen von unverändertem Carvol enthalten hat, da reines Hydrobromcarvol durch alkoholisches Kali fast quantitativ in ein neues Carvol übergeführt wird, dem auch nicht die geringsten Spuren von dem gewöhnlichen Carvol beigemischt sind.

Hydrobromcarvol.

Goldschmidt und Kisser haben das Hydrobromcarvol l. c. durch Einleiten von Bromwasserstoff in Carvol als ein dickflüssiges Öl erhalten. Bei niedriger Temperatur kann es indessen zum Kristallisieren gebracht werden.

Carvol wird allmählich unter Eiskühlung zu einer Quantität Eisessig-Bromwasserstoff zugegeben, welche drei Moleküle Bromwasserstoff enthält. Nach $^1/_4$ stündigem Stehen wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen, das abgeschiedene Öl erst mit Wasser gewaschen, dann mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird dann mit Natriumbicarbonat gewaschen, sorgfältig mit Natriumsulfat getrocknet, und der Äther im Vakuum abgesaugt. Durch die hierdurch erzeugte Kälte erstarrt die ganze Masse zu einem Kristallkuchen, der bei gewöhnlicher Temperatur zum größten Teil wieder schmilzt. Zur Isolierung des schwerer schmelzbaren Teiles wurde die Masse im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und in demselben auf einem Tonteller mit Holzgeist gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Äther wird das Hydrobromcarvol als eine farblose Kristallmasse von campherähnlicher Konsistenz erhalten, die ohne Geruch ist und bei 32° schmilzt.

Analyse:	Ber. Prozente:	Br 34,63.
	Gef. „	„ 34,47.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{10}H_{14}O . HBr$.

---

[1]) Ber. 20, 2071.

Ob der leichter schmelzbare Teil dieselbe Substanz in verunreinigtem Zustande enthält, bleibt dahingestellt. In chemischer Beziehung wurde kein Unterschied im Verhalten aufgefunden.

Hydrobromcarvoxim.

Goldschmidt und Kisser erhielten diesen Körper durch Einleiten von Bromwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von Carvoxim in Kristallen, die nach dem Umkristallisieren bei 116° schmolzen. Ebenso wurde dieser Schmelzpunkt bei dem aus Hydrobromcarvol und Hydroxylamin bereiteten Oxim beobachtet. Auffälligerweise erhielt ich das Hydrobromcarvoxim nach dem Umkristallisieren nach beiden Methoden als einen bei 136° schmelzenden Körper. Überhaupt wurden alle Schmelzpunkte beträchtlich höher gefunden, die Phenylhydrazinverbindung schmilzt bei 123 bis 124°, nach G. und K. bei 119°, die Phenylhydrazinverbindung des Carvols bei 109 bis 110°, während Goldschmidt[1]) den Schmelzpunkt 106° angibt. Ich glaube diese Differenz dadurch erklären zu können, daß Goldschmidt bei seinen Bestimmungen zu langsam erwärmt hat, da bei dem Isocarvoxim, welches sich beim Erhitzen nicht wie die genannten Substanzen zersetzt, genau derselbe Schmelzpunkt gefunden wurde.

Eucarvol.

Eine sorgfältig mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des rohen Hydrobromcarvols wurde unter Abkühlung mit Eis so lange mit methylalkoholischem Kali (1 Kali : 2 Alkohol) versetzt, bis keine weitere Abscheidung von Bromkalium zu bemerken war. Darauf wurde die Masse ohne langes Zögern in mit Eisstücken versetzte verdünnte Schwefelsäure gegossen, die ätherische Lösung abgehoben, letztere mit Bicarbonat gewaschen, der Äther verdunstet und das zurückbleibende Öl nach Zusatz von etwas Baryumcarbonat mit Wasserdampf übergetrieben. Das so erhaltene Öl wurde darauf mit Natriumsulfat getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destilliert. Es siedete bei 210 bis 215°, also mehr als 10° niedriger als Carvol. Da bemerkt wurde, daß sich bei der Destillation der Siedepunkt durch Carvacrolbildung erhöhte, wurde das Öl zur Entfernung des letzteren mit Natronlauge behandelt und im Vakuum destilliert. Es ging unter 25 mm Druck bei 104 bis 105° über.

Das Eucarvol besitzt einen von dem Carvol ganz verschiedenen Geruch, der an Pfefferminze und Menthon erinnert. Das spezifische Gewicht wurde D_{4}^{20} 0,948 gefunden, es ist also niedriger als das des Carvols, welches nach A. Beyer[2]) ein spezifisches Gewicht D_{20} 0,9598 besitzt.

---

[1]) Ber. 17, 1579. — [2]) Ber. 16, 1387.

Das Eucarvol dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nicht. Erhitzt man Eucarvol eine Stunde bis zum Siedepunkt, so verwandelt es sich ganz und gar ohne Nebenprodukte in Carvacrol, indem der Siedepunkt bis auf 236° steigt. Carvol verändert sich bei der gleichen Behandlung nicht.

Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{10}H_{14}O$.

Analyse:	Ber. Prozente:	C 80,0,	H 9,33.
	Gef. „	„ 79,98,	„ 9,34.

Diese mit dem Carvol isomere Substanz zeigt mit methylalkoholischem Kali eine sehr schöne Reaktion, weshalb ich sie Eucarvol genannt habe. Kocht man nämlich eine Spur davon mit etwa 2 ccm einer konzentrierten methylalkoholischen Lösung von Kali in einem Reagensrohr ein, so färbt sich die Flüssigkeit bei einem bestimmten Grade der Konzentration tief und rein blau. Die Färbung ist aber sehr unbeständig und verschwindet auf Zusatz von Wasser sofort. Das Eucarvol verbindet sich nicht mit Bisulfit und wirkt auf Phenylhydrazin und Hydroxylamin viel langsamer ein als das Carvol.

Phenylhydrazon des Eucarvols.

Vermischt man Carvol mit der berechneten Menge von Phenylhydrazin, so erstarrt die Flüssigkeit über Nacht zu einem festen Kristallkuchen. Eucarvol scheidet erst nach mehrtägigem Stehen Wassertropfen ab, nach einer Woche war die Flüssigkeit ganz dickflüssig geworden, setzte aber keine Kristalle ab.

Eucarvoxim.

Vermischt man eine alkoholische Carvollösung mit einer berechneten Menge von Hydroxylaminlösung, welche mit salzsaurem Hydroxylamin und Bicarbonat dargestellt ist, so fällt Wasser schon nach 2- bis 3stündigem Stehen in der Kälte kristallinisches Carvoxim aus. Bei Anwendung von Eucarvol muß die Flüssigkeit etwa eine Woche stehen, bis dieser Punkt erreicht ist. Das Eucarvoxim fällt dann in Blättchen aus, die durch Lösen in Alkohol und Ausspritzen mit Wasser gereinigt werden können. Das Eucarvoxim ist äußerlich vom Carvoxim nicht zu unterscheiden, schmilzt aber erst bei 106°, während der Schmelzpunkt des d-Carvoxims bei 74° und der des i-Carvoxims[1]) bei 93° liegt.

Außer dem Carvoxim, welches in drei verschiedenen stereoisomeren Modifikationen als rechtsdrehendes, linksdrehendes und racemisches bekannt ist, liegen demnach jetzt noch zwei chemisch verschiedene isomere Carvoxime vor, nämlich das Isocarvoxim[2]) von Goldschmidt und Kisser und das Eucarvoxim.

---

[1]) Wallach, Lieb. Ann. **245**, 268 und **246**, 227. — [2]) Ber. **20**, 2073.

Daß diese drei Oxime wirklich chemisch voneinander verschieden sind, geht aus der folgenden Zusammenstellung ihres Verhaltens gegen Reagentien hervor.

Carvoxim aus Carvol und Hydroxylamin. Schmelzpunkt 74°.

Isocarvoxim aus Hydrobromcarvoxim und alkoholischem Kali. Schmelzpunkt 142 bis 143°.

Eucarvoxim aus Eucarvol und Hydroxylamin. Schmelzp. 106°.

1. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure: Carvoxim und Isocarvoxim geben sofort Carvol resp. Carvacrol, Eucarvoxim ist sehr beständig, nach $^1/_2$ stündigem Kochen können mit methylalkoholischem Kali Spuren von gebildetem Eucarvol nachgewiesen werden. Setzt man eine Substanz hinzu, welche leicht Hydroxylamin bindet, wie z. B. Methylnitrosoaceton, so tritt schon nach kurzem Kochen der Geruch nach Eucarvol in intensiver Weise auf.

Carvoxim gibt demnach Carvol, Isocarvoxim Carvacrol, Eucarvoxim Eucarvol.

2. Konzentrierte Schwefelsäure erwärmt sich mit Carvoxim und Isocarvoxim unter Bildung nicht näher untersuchter kristallisierter Substanzen, Eucarvoxim löst sich darin unverändert ohne Erwärmung.

3. Das Beckmannsche Chromsäuregemisch[1]) färbt Kristalle des Carvoxims schwarz, Kristalle des Isocarvoxims und des Eucarvoxims werden nicht geschwärzt.

4. Eisenchlorid in alkoholischer Lösung färbt Eucarvoxim grün, Carvoxim und Isocarvoxim gelb.

5. Beim Einkochen mit methylalkoholischem Kali bleiben Carvoxim und Eucarvoxim unverändert, Isocarvoxim wird unter Gelbfärbung und Bildung eines Öles vollständig zersetzt.

6. Brom gibt mit allen drei Carvoximen kristallisierende Verbindungen, welche dem Anscheine nach verschieden sind.

Hiernach ist also festgestellt, daß die drei genannten Carvoxime in chemischer Beziehung verschieden voneinander sind und demnach auch drei verschiedenen isomeren Carvolen entsprechen. Zwei von diesen, Carvol und Eucarvol, lassen sich aus ihren Oximen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure direkt isolieren, das Isocarvoxim dagegen liefert bei dieser Behandlung Carvacrol. Aus diesem Verhalten kann man den Schluß ziehen, daß das Isocarvol entweder tautomer mit Carvacrol ist oder doch sehr leicht in letzteres übergeht.

In bezug auf die Leichtigkeit des Überganges in Carvacrol bilden demnach die Carvole folgende Reihe:

Carvol gibt nur durch energische Einwirkung Carvacrol.

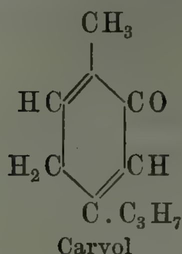
Eucarvol geht schon beim Siedepunkt in Carvacrol über.

Isocarvol ist mit Carvacrol entweder tautomer oder verwandelt sich in dieses mit der größten Leichtigkeit.

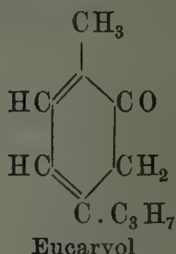
---

[1]) Lieb. Ann. 250, 325.

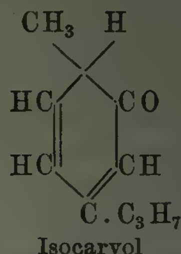
Aus diesen Beziehungen kann man die Formeln dieser drei Carvole mit Sicherheit ableiten, wenn man die Hypothese macht, daß keines von ihnen die semicyklische Doppelbindung $\Delta^{1(8)}$ enthält. Es sind dann nämlich nur drei Formeln denkbar:



Carvol



Eucarvol



Isocarvol

welche dem verschiedenen Verhalten derselben in bezug auf die Leichtigkeit des Überganges in Carvacrol vollständig Rechnung tragen.

Zunächst soll daher untersucht werden, ob die für die Terpinolengruppe charakteristische $\Delta^{4(8)}$-Doppelbindung in einem der drei Carvole oder Carvoxime vorkommt. Ist diese Frage beantwortet, so wird die für die Theorie des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und optischer Aktivität so wichtige Feststellung der Konstitution des Carvols voraussichtlich keine Schwierigkeiten bereiten.

Reduktion des Eucarvols.

Eucarvol verhält sich bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol genau wie Carvol, gibt aber ein anderes Dihydrocarveol, welches sich schon durch den niedrigeren Siedepunkt und den vollständig verschiedenen Geruch von ersterem unterscheidet.

Es siedet ungefähr bei 217 bis 219° korr., während der Siedepunkt des Dihydrocarveols bei 224,5° liegt. Es riecht intensiv nach Menthol. Bei der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch liefert es ein Keton, das nach Campher riecht und sich nicht mit Bisulfit, wohl aber mit Hydroxylamin verbindet. Diese Körper werden demnächst weiter untersucht werden.

Nachtrag zur fünften Mitteilung.

$\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ol.

Dieses Terpenol, welches bei 69 bis 70° schmilzt, bildet sich in reichlicher Menge bei der Darstellung des Terpenols durch Erhitzen des Terpins mit Oxalsäure oder Phosphorsäure nach Wallach. Zur Isolierung desselben verwandelt man das rohe Terpenolgemisch in das Acetat und behandelt dieses in der angegebenen Weise mit Natriumnitrit und Salzsäure, wobei das blaue Nitrosochlorid in reichlicher Menge auskristallisiert. Das flüssige Terpenol von Schimmel zeigt dagegen bei dieser Behandlung keine Spur von Blaufärbung.

Terpinen.

Man kennt bisher kein Verfahren, um Spuren von Terpinen neben anderen Terpentinölen nachzuweisen, sowie um Terpinen aus einem Gemisch von Terpentinölen zu entfernen. Hierzu eignet sich vorzüglich das Beckmannsche Chromsäuregemisch, aus 6 Tln. Kaliumdichromat (dem man besser das Natriumdichromat substituiert), 5 Tln. konz. Schwefelsäure und 30 Tln. Wasser bestehend. Schüttelt man ein Terpinen enthaltendes Terpentinöl mit diesem Reagens, so scheiden sich sofort braune, schmierige Flocken aus, während alle anderen Terpentinöle, wie Pinen, Limonen, Camphen, Terpinolen, Cineol und Pinol davon unangegriffen bleiben. Das Terpinen wird von dem Reagens schon in der Kälte vollständig zerstört, so daß es genügt, ein Gemisch mit demselben durchzuschütteln, bis keine Braunfärbung mehr eintritt, um alles Terpinen zu entfernen.

Diese Methode leistet bei der Untersuchung von Terpentinölgemischen vorzügliche Dienste, so daß ich deren Anwendung den Fachgenossen, welche sich mit solchen Untersuchungen beschäftigen, auf das Dringendste empfehlen kann.

Schließlich spreche ich Herrn Dr. Villiger, welcher mir auch bei dieser Untersuchung seine ausgezeichnete Unterstützung hat zu Teil werden lassen, meinen besten Dank aus.

---

220. Mit O. Manasse: Über die Einwirkung von Nitrosochlorid auf Menthon.

(München; Ber. 27, 1912 [1894].)

Nachdem Claisen und Manasse den Campher in ein Isonitrosoketon verwandelt und aus letzterem das Campherchinon dargestellt hatten, lag es nahe, auch das Menthon einer analogen Behandlung zu unterwerfen. Die Aussicht, auf diesem Wege zu dem dem Campherchinon entsprechenden Orthodiketon des Menthons zu gelangen, welches für die Ortsbestimmungen in der Terpenreihe von größtem Werte sein mußte, veranlaßte uns, diese Untersuchung mit Einwilligung des Herrn Professor Claisen gemeinschaftlich zu unternehmen.

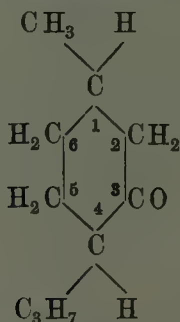
Claisen und Manasse haben in einer Reihe von Abhandlungen [1]) gezeigt, daß sich Ketone durch Amylnitrit bei Gegenwart von Salzsäure oder Natriumalkoholat in Orthoisonitrosoketone verwandeln lassen. Sie geben an, daß es von der Natur des Ketons abhängig ist, welches Verfahren den Vorzug verdient; für das Acetophenon, das Mesityloxyd und den Campher hat sich die Anwendung von Natriumalkoholat vorteil-

[1]) Lieb. Ann. 274, 71 und 95. (Letzte Mitteilung.)

hafter erwiesen, die Isonitrosoderivate des Acetons, des Diäthylketons und des Benzalacetons konnten dagegen nur mit Hilfe von Salzsäure in befriedigender Ausbeute gewonnen werden.

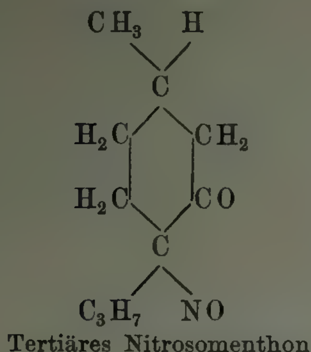
Unsere Versuche, ein Orthonitrosoketon des Menthons nach einem der beiden Verfahren darzustellen, schlugen gänzlich fehl, führten indessen zu einer Sprengung des Menthonringes, welche wegen der wunderbaren Leichtigkeit, mit der sie sich vollzieht, höchste Beachtung verdient. Mit Natrium oder Natriumalkoholat bei Gegenwart von Amylnitrit konnten wir keine faßbaren Produkte erhalten. Als wir dagegen Salzsäure und Amylnitrit auf das Menthon einwirken ließen, wurde ein tertiäres Wasserstoffatom durch die Nitrosogruppe ersetzt, während gleichzeitig, und zwar der Hauptmenge nach, eine Sprengung des Ringes unter Wasseraufnahme stattfand.

Der Mechanismus dieses Vorganges ist leicht zu verstehen. Betrachtet man die Formel des Menthons,

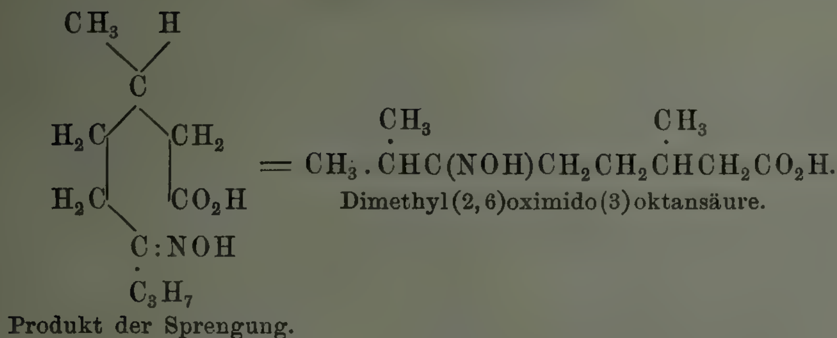


so erscheinen zwei Gruppen von Wasserstoffatomen durch die Nachbarschaft der Ketongruppe gelockert, nämlich erstens die beiden sekundären Wasserstoffatome des Kohlenstoffatoms 2) und zweitens das tertiäre Wasserstoffatom des Kohlenstoffatoms 4).

Die Möglichkeit, zu einem Isonitrosoketon zu gelangen, würde darauf beruhen, daß die sekundären Wasserstoffatome leichter ersetzbar sind als das tertiäre. In Wirklichkeit ist aber das Umgekehrte der Fall, was offenbar der Wirkung der Isopropylgruppe zuzuschreiben ist, und es bildet sich das tertiäre Nitrosomenthon, in welchem der Wasserstoff 4) substituiert ist. Das Nitrosomenthon bleibt indessen nur zum kleinsten Teil intakt, die Hauptmenge erleidet sofort unter Wasseraufnahme eine Sprengung, indem sich das Kohlenstoffatom 3) von dem quartär gebundenen Kohlenstoffatom 4) loslöst, eine Erscheinung, welche mit den bei der Sprengung des Pinens und ähnlicher Substanzen beobachteten Tatsachen im besten Einklang steht, da die Sprengung des Ringes auch in diesen Fällen an einem Kohlenstoffatom stattfindet, das wir nach dem Stande unserer Kenntnisse für quartär gebunden halten müssen. Es entsteht so aus dem Nitrosomenthon eine Oximidocarbonsäure. Folgende Formeln werden diese Verhältnisse verdeutlichen:



Tertiäres Nitrosomenthon



Produkt der Sprengung.

Dimethyl(2,6)oximido(3)oktansäure.

Experimentelles.

In Anwendung kamen 100 g Menthon, 76 g Amylnitrit und 50 g konzentrierte Salzsäure. Das Menthon wurde mit der Hälfte der Salzsäure in einem Kältegemisch abgekühlt und das Amylnitrit unter fortwährendem Umrühren tropfenweise zugesetzt, so daß die Operation etwa vier Stunden in Anspruch nahm. Die zweite Hälfte der Salzsäure setzte man nach zwei Stunden hinzu. Die dickliche, mit Kristallnadeln durchsetzte Masse wurde darauf mit Eis durchgeschüttelt und mit verdünnter Natronlauge im Überschuß behandelt. In letzterer löst sich eine Säure auf, die zugleich basischen Charakter besitzt und leicht zum Kristallisieren zu bringen ist. Gereinigt wurde sie durch Auflösen in wenig Alkohol und Ausspritzen mit Wasser.

Dimethyl-(2,6)-oximido-(3)-oktansäure.

Diese Säure ist in Alkohol und Äther leicht löslich, ebenfalls ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, aus welchem sie umkristallisiert werden kann. Alkalien und Säuren lösen sie leicht, Äther nimmt sie indessen nur aus der sauren Lösung auf.

Analyse: Berechnet für $C_{10}H_{18}(NOH)O_2$.

	Prozente:	C 59,7,	H 9,45.
Gef.	„	„ 59,7,	„ 9,53.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie sofort in Hydroxylamin und eine ölige Säure verwandelt, welche das Verhalten einer

Ketonsäure zeigt. Letztere ist unzweifelhaft die Oxymenthylsäure von Arth[1]), welche Heinrich Mehrländer[2]) durch Oxydation des Menthols mit Chromsäure erhalten und genauer studiert hat. Demnach ist die Oximidosäure identisch mit dem Produkt, welches letzterer aus der Oxymenthylsäure durch Behandlung mit Hydroxylamin erhalten und als Menthoximsäure beschrieben hat. Mehrländer gibt den Schmelzpunkt 96,5° an, wir fanden denselben bei 98,5°. Die Ausbeute betrug nach unserem Verfahren circa 60 Proz. an Oximidosäure von dem angewandten Menthon.

Tertiäres Nitrosomenthon.

Das bei der Behandlung mit Natronlauge ungelöst bleibende Öl enthält Kristallnadeln, welche abfiltriert und aus Äther umkristallisiert wurden. Die so erhaltenen glänzenden Nadeln schmelzen bei 112,5° unter Zersetzung und besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}(NO)O$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_2$.

Prozente:	C 65,57,	H 9,29,	N 7,65.
Gef. „	„ 65,35,	„ 9,37,	„ 7,89.

Bei Temperaturen unter 50° läßt sich der Körper auch aus Alkohol, Benzol und Toluol umkristallisieren. Erhitzt man höher, so färben sich die Lösungen durch Zersetzung der Substanz erst blau und dann grün. Hierbei tritt der Geruch nach Menthon auf, und es lassen sich Oxyde des Stickstoffs nachweisen. In Alkalien und Säuren ist der Körper unlöslich. Die Ausbeute betrug 8 Proz. des Menthons.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

221. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Siebente vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 27, 1915 [1894].)

Über die Terpenone der Carvongruppe.

Die folgenden Versuche sind in der Absicht unternommen worden, die Ortsbestimmung in der Carvonreihe[3]) zu erleichtern, welche schließlich dazu dienen sollte, die in der fünften Abhandlung aufgestellte Formel für das Limonen zu kontrollieren. Nun ist es mir wegen des großen Umfanges dieses Gebietes zwar noch nicht möglich gewesen, die Ortsbestimmungen in der Terpenon-(Dihydrocarvon) und in der Terpadiënon-(Carvon)-Gruppe zu einem Abschluß zu bringen, indessen bin ich im Laufe der Arbeit auf zwei Dinge von allgemeinem Interesse ge-

[1]) Ann. chim. phys. 1886, VII, 433. — [2]) Heinrich Mehrländer, Leipziger Inauguraldissert.: „Beiträge zur Kenntnis des Menthols", Breslau 1887 (Dr. Ernst Beckmann). — [3]) Carvon gleich Carvol nach Wallachs Vorschlag.

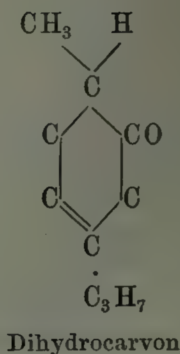
stoßen, welche mir als Entschuldigung für die Veröffentlichung der unfertigen Arbeit dienen mögen.

Dies ist erstens der Umstand, daß ich bei der Bromwasserstoffabspaltung aus einem Monobromterpanderivat einen Körper aufgefunden habe, der seiner Entstehung nach ungesättigt sein sollte, indessen vollständig beständig gegen Permanganat ist. Eine solche Reaktion habe ich lange Jahre bei dem Studium der hydrierten Benzolcarbonsäuren vergeblich gesucht. Die Bromwasserstoffabspaltung führte sowohl bei den Hydroterephtal- wie bei den Hydrophtalsäuren stets zu Körpern, die gegen Permanganat empfindlich waren und sich ganz wie Substanzen verhielten, welche eine doppelte Bindung enthalten. Da außerdem bei der Reduktion der Benzolcarbonsäuren auch immer nur ungesättigte Säuren erhalten wurden, glaubte ich zu dem Schlusse berechtigt zu sein, daß sowohl bei der Reduktion von Benzolderivaten, als auch bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus gebromten Hexahydrobenzolverbindungen immer nur ungesättigte, eine doppelte Bindung enthaltende Körper entstehen. Dieser Schluß, welcher bei der Diskussion der Benzolformel bekanntlich eine große Rolle gespielt hat, scheint indessen unrichtig zu sein. Es gibt Bedingungen, unter denen die Bromwasserstoffabspaltung aus einem gesättigten Hexahydrobenzolderivat zu einer gesättigten Verbindung führt, deren Natur am einfachsten durch das Vorkommen einer Parabindung erklärt werden kann.

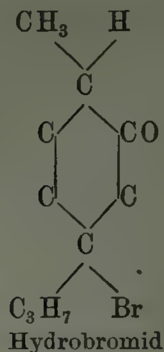
Das Dihydrocarvon, welches von Wallach und etwas später auch von mir durch Oxydation des Dihydrocarveols erhalten worden ist, addiert Bromwasserstoff, wie das Carvon.

Spaltet man aus diesen Hydrobromiden mittelst alkoholischen Kalis Bromwasserstoff ab, so erhält man aus dem Carvon das isomere Eucarvon (sechste Abhandlung), aus dem Dihydrocarvon das isomere Caron (nach Carum Carvi, Kümmel, benannt). Dieses Caron ist nun gegen Permanganat ganz beständig, addiert aber Bromwasserstoff und Brom und wird durch Erhitzen in ungesättigte Isomere verwandelt. Es verhält sich dieser Körper daher ganz ähnlich wie das Trimethylen und die 1, 1-Dicarbonsäure desselben, er kann nach den unzähligen Erfahrungen, die über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Permanganat gemacht sind, keine doppelte Bindung enthalten, sondern nur eine einfache, aber sprengbare, wie sie im Trimethylen vorkommt. Diese Bindung kann wohl kaum eine andere als eine Parabindung sein, ähnlich wie die, welche Semmler kürzlich in dem Tanaceton angenommen hat. Dieser mit dem Caron isomere Körper ist auch, wenn auch nicht in demselben Grade, gegen Permanganat beständig, und wird ebenso durch Erhitzen in ein isomeres, ungesättigtes Terpenon, das Carvotanaceton, umgewandelt, welches unzweifelhaft eine doppelte Bindung enthält.

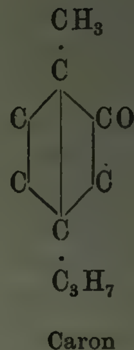
Folgende Formeln werden das Gesagte erläutern, wobei ich bemerke, daß die Formel des Hydrocarvons zwar noch nicht mit aller Sicherheit festgestellt, aber doch höchst wahrscheinlich gemacht ist.



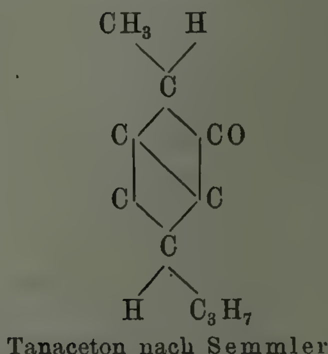
Dihydrocarvon



Hydrobromid

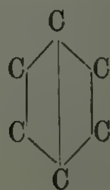


Caron

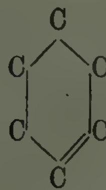


Tanaceton nach Semmler

Die in dem Caron angenommene Parabindung ist also einer doppelten Bindung ähnlich, indem sie durch Halogene sprengbar ist, so daß man, wenn diese Ansicht sich bestätigt, auch zwei in dieser Beziehung ähnliche Tetrahydrobenzole wird annehmen müssen, nämlich:



und



Was die ungesättigten isomeren Terpenone betrifft, so sind bis jetzt drei bekannt:

1. Dihydrocarvon, durch Reduktion des Carvons erhalten.

2. Carveol[1]) von Wallach, erhalten durch Erhitzen des Oxydationsproduktes des festen Terpineols mit verdünnter Schwefelsäure.

3. Carvotanaceton von Semmler[2]), durch Erhitzen des Tanacetons erhalten.

Hierzu kommt noch:

4. Dihydroeucarvon, durch Reduktion des Eucarvons dargestellt.

---

[1]) Lieb. Ann. 277, 122. Wallach hat diesen Körper nicht benannt, ich bezeichne ihn daher einer Andeutung von ihm folgend mit dem Namen Carveol, ohne damit seinem Rechte in bezug auf Benennung vorgreifen zu wollen. — [2]) Ber. 27, 895.

Der zweite Punkt von allgemeinem Interesse betrifft die Methoden zur Untersuchung derartiger Ketone. Die Möglichkeit der Reindarstellung und Identifizierung beruht in den meisten Fällen auf der Herstellung kristallisierter Derivate. Als solcher hat man sich in dieser Gruppe hauptsächlich der Oxime bedient, da die Phenylhydrazone meistens nur schwierig kristallisieren und auch sehr leicht zersetzlich sind. In einigen Fällen läßt indessen auch das Hydroxylamin im Stich, da z. B. das Oxim des Carons flüssig ist, und das Oxim des Carveols nach Wallach nur teilweise zum Kristallisieren zu bringen ist. Auch aus dem Thujon konnte bisher kein festes Derivat erhalten werden.

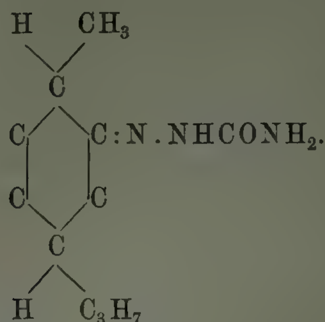
Das Hydrazin selbst ist nun, wie ich mich überzeugt habe, für diesen Zweck nicht sehr brauchbar, wohl aber gewisse Derivate desselben, namentlich das Semicarbazid und das Amidoguanidin. Diese beiden Körper, auf deren Anwendung ich durch den freundlichen Rat des Herrn Professor Thiele gekommen bin, gestatten, alle in Frage kommenden Ketone mit größter Leichtigkeit in kristallisierende Verbindungen überzuführen. Namentlich leistet das Semicarbazid ausgezeichnete Dienste, da die Verbindungen desselben sehr schön kristallisieren, große Verschiedenheiten und einen hinlänglich scharfen Schmelzpunkt zeigen.

Sollte eine Semicarbazidverbindung nicht zum Kristallisieren zu bringen sein, so bleibt dann immer noch übrig, die pikrinsaure Amidoguanidinverbindung darzustellen, welche zwar nicht so ausgeprägte Eigenschaften besitzt, wie das Semicarbazidderivat, dafür aber eine eminente Kristallisationsfähigkeit. Da ich glaube, daß die Anwendung dieser beiden Reagentien bei dem Studium komplizierter Ketone und Aldehyde noch sehr gute Dienste leisten wird, gebe ich im folgenden mit Zustimmung des Herrn Professor Thiele seine Vorschrift für die Anwendung derselben.

Vorschrift zur Darstellung der Semicarbazidverbindungen von Ketonen.

Das salzsaure Semicarbazid wird in wenig Wasser gelöst, mit einer entsprechenden Menge von alkoholischem Kaliumacetat und dem betreffenden Keton versetzt, und dann Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hinzugesetzt. Die Dauer der Reaktion ist sehr verschieden und schwankt, wie beim Hydroxylamin, zwischen einigen Minuten und vier bis fünf Tagen. Das Ende der Operation wird daran erkannt, daß Wasser eine völlig kristallisierende Substanz ausscheidet. Bisweilen vergehen indessen auch Stunden bis zum Festwerden des ausgeschiedenen Öles.

Die Konstitution der Semicarbazidverbindungen entspricht folgendem Schema:



Sie sind weder basisch noch sauer und werden durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in die Komponenten zerlegt.

Vorschrift zur Darstellung der Pikrate von Amidoguanidinderivaten der Ketone.

Salzsaures Amidoguanidin wird mit wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung gebracht, das Keton und dann die zur Lösung notwendige Menge von Alkohol zugefügt. Nach kurzem Kochen ist die Reaktion beendet. Man setzt nun Wasser und Natronlauge hinzu und extrahiert die flüssige Base mit Äther. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Öl wird in heißem Wasser suspendiert und mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung versetzt, welche das Pikrat als einen körnig-kristallinischen Niederschlag abscheidet. Dieser Niederschlag wird endlich, je nach der Löslichkeit, aus konzentriertem oder verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Pikrate der Ketone aus dieser Gruppe kristallisieren in Nadeln oder Blättchen, welche in Alkohol sehr verschiedene Löslichkeit zeigen.

Experimentelles.

Caron.

Reines, aus der Bisulfitverbindung dargestelltes Dihydrocarvon wurde mit einem Überschuß von Eisessig-Bromwasserstoff $^1/_4$ Stunde stehen gelassen, dann mit Eis versetzt und das ausgeschiedene Hydrobromid mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde darauf nach dem Waschen mit Bicarbonat und Trocknen mit Natriumsulfat mit einem Überschuß von alkoholischem Kali vorsichtig unter Eiskühlung versetzt. Nachdem alles Brom abgespalten war, wurde die Masse auf ein Gemisch von Eis und Schwefelsäure gegossen und die ätherische Flüssigkeit behufs Entfernung einer kleinen Menge eines ungesättigten Nebenproduktes mit Permanganat bis zur bleibenden Violettfärbung behandelt.

Das nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Caron ist ein farbloses, nach Campher und Pfefferminze — ähnlich wie Eucarvon, nur schwächer — riechendes Öl. Der Siedepunkt ist unter gewöhn-

lichem Druck wegen beginnender Umlagerung nicht genau bestimmbar und liegt etwa bei 210° korr., also verhältnismäßig niedrig.

In dem Caron ist die Ketongruppe unverändert enthalten, da es mit Leichtigkeit ein Oxim gibt, welches indessen nur flüssig erhalten werden konnte. Die Semicarbazidverbindung bildet sich verhältnismäßig rasch, etwa nach eintägigem Stehen. Sie kristallisiert in spitzen Nadeln oder langen Prismen, schmilzt bei 169° und ist in Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich.

Ein aus Benzol und Ligroin umkristallisiertes Präparat ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{19}N_3O$.

	Prozente:	C 63,16,	H 9,09,	N 20,10.
Gef.	„	„ 62,98,	„ 9,36,	„ 20,43.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt die Spaltung in Caron und Semicarbazid sofort ein. Die pikrinsaure Amidoguanidinverbindung kristallisiert aus Alkohol in konzentrisch gruppierten Prismen und flachen Blättern. Mit Bisulfit verbindet sich das Caron nicht.

Verhalten gegen Permanganat.

In alkoholischer Lösung zeigt das Caron gegen Permanganat eine große Beständigkeit. In Wasser suspendiert, wird es in der Kälte fast gar nicht, und selbst bei 50° sehr langsam, viel schwieriger als Tanaceton angegriffen.

Verhalten bei der Siedetemperatur.

Bei längerem Sieden geht der Siedepunkt allmählich in die Höhe und steigt nach vier Stunden von etwa 210 auf über 226°. Neben Kondensationsprodukten bildet sich hierbei das ungesättigte Carveol von Wallach, da die Semicarbazidverbindung dasselbe Aussehen und denselben Schmelzpunkt, 203 bis 204°, besitzt.

Das Caron zeigt daher ein analoges Verhalten wie das Tanaceton, welches nach Semmler[1]) beim Erhitzen auf 280° in Carvotanaceton übergeht.

Verhalten gegen Bromwasserstoff.

In Berührung mit überschüssigem Eisessig-Bromwasserstoff wird das Caron schnell in ein Hydrobromid umgewandelt. Nach halbstündigem Stehen konnte ein schweres Öl abgeschieden werden, welches mit der berechneten Menge Hydroxylamin nach kurzer Zeit das bei 118 bis 120° schmelzende Hydrobromid des Dihydrocarvoxims lieferte. Bromwasserstoff führt daher das Caron in das Ausgangsprodukt zurück.

Verhalten gegen Brom.

Versetzt man die Chloroformlösung des Carons mit Brom, so dauert es ungefähr eine Minute, bis die durch einen Tropfen hervorgebrachte

---

[1]) Ber. 27, 895.

Färbung verschwindet. Nach Zusatz von zwei Atomen Brom hinterbleibt nach dem Verdunsten des Chloroforms ein Öl, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Ebensowenig gelang es, kristallisierte Derivate zu erhalten. Da das Auftreten von Bromwasserstoff nicht bemerkt wurde, kann das entstandene Produkt — die Richtigkeit der angenommenen Formel vorausgesetzt — kaum etwas anderes sein, als das Keton des Dipentendihydrobromids, dessen Bildung ein direkter Beweis für das Vorhandensein einer Parabindung sein würde. Ich werde daher versuchen, ob es nicht doch noch gelingt, die Natur dieses Bromids aufzuklären.

Umlagerung des Dihydrocarvons in Carveol.

Tropft man Dihydrocarvon in mit Eis gekühlte konzentrierte Schwefelsäure, so erhält man auf Zusatz von Eis zu der gelbroten Flüssigkeit ein Öl, welches sich wie das Carveol von Wallach verhält, indem es eine bei 202 bis 204° schmelzende und in charakteristischen spindelförmigen Blättern kristallisierende Semicarbazidverbindung liefert. Da das Caron beim Erhitzen ebenfalls Carveol liefert, so scheint letzteres das endliche Umlagerungsprodukt verschiedener Isomerer dieser Gruppe zu sein.

Interessant ist übrigens, daß dieselbe Reihe von Operationen, welche vom Carvon zum Isocarvoxim führt, die Umwandlung des Dihydrocarvons in Carveol veranlasst. Läßt man eine Lösung von Dihydrocarvoxim in überschüssigem Eisessig-Bromwasserstoff $^1/_4$ Stunde stehen, so fällt Eis daraus ein weißes Kristallpulver, welches beim Umkristallisieren aus Essigäther flache Prismen und Tafeln liefert, die bei 118 bis 120° schmelzen und sich oberhalb dieser Temperatur zersetzen. Dieses Hydrobromid des Dihydrocarvoxims wurde in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und mit einem Überschuß von alkoholischem Kali bis zur vollkommenen Abspaltung des Broms in der Kälte stehen gelassen. Nach dem Fällen mit Wasser wurde ein Oxim erhalten, das zum Teil ölig blieb, während auch die ausgeschiedenen Kristalle Neigung zum Zerfließen zeigten. Diese Eigenschaften, welche mit den von Wallach beim Oxim des Carveols beobachteten übereinstimmen, machten es wahrscheinlich, daß das Oxim des Dihydrocarvons in dasjenige des Carveols übergegangen war. Die Darstellung der Semicarbazidverbindung aus dem durch Spaltung des Oxims erhaltenen Keton bestätigte diese Vermutung, da dieselbe den Schmelzpunkt und die charakterischen Formen des Carveolabkömmlings zeigte.

Das aus dem flüssigen Teil des Oxims abgeschiedene Carveol siedete bei 235°; Wallach fand l. c. den Siedepunkt 235 bis 237° [1]).

[1]) Tanaceton erleidet bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure eine ähnliche Umwandlung, indem dabei das sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali kirschrot färbende Eutanaceton entsteht.

Dihydroeucarveol.

Reduziert man Eucarvon in der üblichen Weise mit Natrium und Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit erst tief blauviolett, dann rot und wird schließlich farblos.

Das Reduktionsprodukt des Eucarvons ist ein farbloses, dickes Öl vom Siedepunkt 109 bis 110° bei 21 mm Druck und riecht campherartig.

Die Reduktion des Eucarvons führt nicht zu einem gesättigten Alkohol, da das Dihydroeucarveol von Permanganat angegriffen wird, ein ungesättigtes Keton liefert und die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O$.

Prozente:	C 77,92,	H 11,60.
Gef. „	„ 77,76,	„ 11,87.

Dihydroeucarvon.

Die Beckmannsche Chromsäuremischung liefert mit dem oben beschriebenen Alkohol ein Keton, das Dihydroeucarvon, welches bei 14 mm Druck bei 86 bis 88° siedet und schwach wie Eucarvon nach Campher und Pfefferminze riecht. Die Zusammensetzung ist die eines Terpenons, $C_{10}H_{16}O$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O$.

Prozente:	C 78,94,	H 10,69.
Gef. „	„ 78,66,	„ 10,85.

Gegen Permanganat ist das Dihydroeucarvon unbeständig. Mit Hydroxylamin liefert es ein öliges Oxim, das aber ein charakteristisches Jodhydrat gibt.

Dieses Jodhydrat bildet sich bei zwölfstündigem Stehen des flüssigen Oxims mit überschüssigem Eisessig-Jodwasserstoff. Dasselbe ist ziemlich schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und kristallisiert in schönen, farblosen Prismen, die bei 161° ohne Zersetzung schmelzen. Das Jod ist darin sehr fest gebunden und kann selbst mit Silbersalzen nur schwierig entfernt werden. Die Semicarbazidverbindung des Dihydroeucarvons kristallisiert in einzelnen Blättern, die bei 189 bis 191° schmelzen und ziemlich leicht in Alkohol löslich sind. Besonders charakteristisch für das Dihydroeucarvon ist die Bildung eines sehr leicht kristallisierenden Nitrosoderivats.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung eine konzentrierte Natriumnitritlösung und fügt Salzsäure tropfenweis hinzu, so liefert die Flüssigkeit nach einigem Stehen auf Zusatz von Wasser ein bald kristallinisch erstarrendes Öl. Die Substanz kristallisiert in schönen Prismen, die bei raschem Erhitzen bei 119 bis 120° unter Aufschäumen schmelzen.

Sie enthält kein Chlor, ist weder in Säuren noch in Alkalien löslich und dürfte daher wie das in der vorigen Abhandlung beschriebene Nitrosomenthon ein tertiäres Nitrosoderivat sein.

Übersicht über die Semicarbazidverbindungen der Carvongruppe.

	Schmelzpunkt	Kristallform
Tanaceton	171—172	Zugespitzte Prismen.
Caron	167—169	Lange Nadeln und Prismen.
Dihydrocarvon	187—188	Feine Prismen mit stumpfer Endigung.
Dihydroeucarvon . . .	189—191	Dünne Blätter.
Carveol	202—205	Spindelförmige oder sechsseitige Blätter.
Carvotanaceton	177—179	Rhombische Tafeln und schiefe Prismen.
Carvon	162—163	Sechsseitige Tafeln.
Eucarvon	183—185	Konzentrisch gruppierte Prismen.

Schließlich sei noch bemerkt, daß sich die Anwendung des Semicarbazids nicht nur deshalb empfiehlt, weil seine Verbindungen leichter kristallisieren als die Oxime, sondern auch weil sie viel leichter durch Kochen mit Säuren spaltbar sind.

So wird z. B. die Spaltung des Eucarvoxims durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beinahe unmöglich, während die Semicarbazidverbindung des Eucarvons durch ganz kurzes Aufkochen glatt gespalten wird.

Herrn Dr. Villiger, der mich auch bei dieser Untersuchung auf das Trefflichste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

---

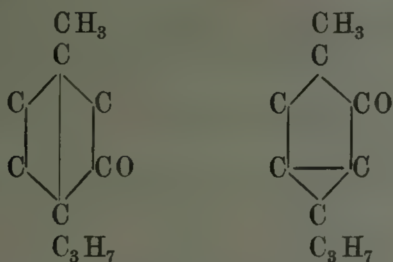
224. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Achte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 27, 3485 [1894].)

In der siebenten Abhandlung habe ich ein Isomeres des Dihydrocarvons — das Caron — beschrieben, welches aus ersterem durch Bromwasserstoff-Anlagerung und -Abspaltung entsteht. Die Beständigkeit desselben gegen Permanganat, sowie die Fähigkeit, Bromwasserstoff zu addieren, führten zu der Annahme, daß in dem Caron eine sprengbare Parabindung enthalten ist. Neuere Versuche haben dies indessen unwahrscheinlich gemacht, indem gefunden wurde, daß sich das Caron dem Nitrosochlorid gegenüber wie Menthon verhält und namentlich damit eine tertiäre Nitrosoverbindung liefert, deren Verhalten das Vorhandensein einer Parabindung zwischen dem ersten und vierten Kohlenstoffatom auszuschließen scheint. Unter diesen Umständen gewinnt die Vermutung an Wahrscheinlichkeit, daß in dem Caron ein Trimethylenring enthalten ist, welcher das Verhalten der Substanz gegenüber Permanganat und Bromwasserstoff genügend

erklären würde. Da nun die Stellung des Trimethylenringes offenbar von der Stellung des Bromatoms in dem Hydrobromid des Dihydrocarvons abhängt, und da die Untersuchung dieses Punktes zwar begonnen, aber noch nicht vollendet ist, möchte ich die Diskussion der Formel des Carons bis zur Beantwortung dieser Frage verschieben und beschränke mich jetzt darauf, eine der möglichen Formeln mit einem Trimethylenring, welche mir vorläufig den Tatsachen am meisten zu entsprechen scheint, der alten Paraformel zum Vergleich gegenüberzustellen:



Es wird dies um so weniger Bedenken erregen können, als die im folgenden beschriebenen merkwürdigen Umwandlungsprodukte des Carons in keinem direkten Zusammenhange mit demselben zu stehen scheinen.

Obgleich das Caron ein höchst labiler Körper ist, gelingt es doch, ein Oxim und daraus ein Amin der unveränderten Substanz darzustellen. Zur Darstellung des Oxims wurden 5 g Caron mit 5 g salzsaurem Hydroxylamin, 7,5 g Natriumbicarbonat, 20 g Alkohol und etwas Wasser über Nacht stehen gelassen. Wasser fällt das Oxim in Form eines in Alkalien und Säuren löslichen Öles aus, das aber nicht weiter untersucht wurde. Gegen Permanganat ist es beständig.

Carylamin, $C_{10}H_{19}N$.

Die Reduktion des Oxims geschah in der gewöhnlichen Weise mit Natrium und Alkohol. Das in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknete Oxim wurde nach Verdunsten des Lösungsmittels in 21 Tln. Alkohol gelöst und in der Hitze mit 3 Tln. Natrium behandelt. Nach Zusatz von Wasser wurden Alkohol und Base mit Dampf übergetrieben. In das ätherische, mit Wasser gewaschene und mit Kali getrocknete Extrakt des Destillates leitete man trockenes Chlorwasserstoffsäuregas bis zur neutralen Reaktion ein und verdunstete den Äther im Vakuum, wodurch das Chlorhydrat des Carylamins als weiße, kristallinische, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Masse erhalten wurde. Durch Platinchlorid wird es aus wässeriger Lösung nicht gefällt. Die freie Base besitzt keinen charakteristischen Geruch und ist in alkoholischer Lösung gegen Permanganat beständig. Die Lösung des Chlorhydrats in Wasser verträgt das Eindampfen auf dem Wasserbade nicht, es wird dadurch in das Chlorhydrat einer andern Base verwandelt, welche gegen Per-

manganat unbeständig ist. Hieraus schließe ich, daß die ursprüngliche Base ein Derivat des unveränderten Carons ist.

Benzoylcarylamin.

Nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellt, wird die Benzoylverbindung des Carylamins als eine Kristallmasse erhalten, welche, aus Essigäther umkristallisiert, große, flache Prismen vom Schmelzpunkt 123° liefert.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}N.COC_6H_5$.
Prozente: C 79,38, H 8,95.
Gef. „ „ 79,11, „ 9,03.

Die Verbindung ist gegen Permanganat in alkoholischer Lösung vollständig beständig.

Cyansäure und Phenylcyanat liefern mit Carylamin harzige Produkte, Phenylsenföl eine bei 145 bis 146° schmelzende kristallinische Verbindung.

Vestrylamin.

Sättigt man die Lösung des Carylamins in verdünntem Alkohol, welche man bei der Darstellung des Carylamins erhält, mit Salzsäure, so erhält man nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade das Chlorhydrat einer Base, welche gegen Permanganat unbeständig ist. Nach $1^1/_2$ tägigem Eindampfen wurde das Chlorhydrat als ein Sirup erhalten, der allmählich fest wurde. Die Base, welche ich Vestrylamin nennen will, gleicht dem Geruch nach ganz dem Carylamin, wird aber augenblicklich von Permanganat angegriffen und gibt mit Benzoylchlorid ein harzartiges Produkt. Aus diesem Harz schieden sich einige Kristalle des Benzoylcarylamins ab, woraus hervorgeht, daß die Umwandlung keine vollständige gewesen ist. Die Base wurde daher auch nicht analysiert.

Was die Konstitution der Base betrifft, so ist die wahrscheinlichste Annahme, daß beim Eindampfen des salzsauren Carylamins dieselbe Umlagerung stattgefunden hat, welche das Caron beim Erhitzen oder bei der Behandlung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure erleidet. Danach wäre das Vestrylamin die dem Carveol entsprechende Aminbase. Leider war ich nicht imstande, den direkten Beweis hierfür beizubringen, da das Oxim des Carveols bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Tetrahydrocarvylamin liefert, entsprechend der von Wallach beobachteten Reduktion des Carveols zu Tetrahydrocarveol. Auch gelang es bis jetzt nicht, das Carveoloxim nach der Methode von Heinrich Goldschmidt [1]) mit Zinkstaub und Essigsäure zu Carveolamin zu reduzieren. Es wurde nur Ammoniak und zurückgebildetes Carveol erhalten. Ich nahm deshalb meine Zuflucht zu einem indirekten Beweise und suchte darzutun, daß das Vestrylamin mit keiner anderen zugäng-

---

[1]) Ber. 26, 2084.

lichen Base derselben Zusammensetzung identisch ist. So ist es verschieden von dem von Leuckart zuerst dargestellten und von Wallach genauer untersuchten Dihydrocarvylamin. Verschieden ist es ferner auch von dem Dihydroeucarvylamin.

Dihydroeucarvylamin.

Das früher [1]) beschriebene Oxim des Eucarvons wurde mit Natrium und Alkohol reduziert und die mit Wasserdampf übergetriebene Base nach Salzsäurezusatz eingedampft. Man erhält so ein kristallinisches, ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat, aus welchem Kali das Dihydroeucarvylamin als eine ölige Flüssigkeit von nicht charakteristischem Geruch abscheidet. Die Base ist in alkoholischer Lösung ganz unbeständig gegen Permanganat, gibt mit Cyansäure und Phenylsenföl eine harzige Masse, mit Benzoylchlorid eine kristallisierende Verbindung. Das Platindoppelsalz ist schwer löslich.

Benzoyldihydroeucarvylamin.

Die Benzoylverbindung bildet sich leicht beim Zusammenbringen von Benzoylchlorid mit der Base und Natronlauge. Sie ist schwer löslich in Äther, kristallisiert aus Essigäther in langen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 156°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}N.COC_6H_5$.
Prozente: C 79,38, H 8,95.
Gef. „ „ 79,21, „ 9,21.

In alkoholischer Lösung ist die Verbindung unbeständig gegen Permanganat. Dieselbe Benzoylverbindung wurde übrigens auch aus dem Reduktionsprodukt des öligen, aus Dihydroeucarvon dargestellten Oxims erhalten. Sie zeigte den Schmelzpunkt 154 bis 155°.

Unter der Voraussetzung, daß das Vestrylamin die Zusammensetzung $C_{10}H_{19}N$ besitzt, kennt man daher jetzt vier stellungsisomere Basen von dieser Zusammensetzung. Ein Vergleich der Eigenschaften zeigt, daß das Vestrylamin mit keiner von den anderen identisch ist.

	Verhalten gegen Permanganat	Schmelzpunkte der Benzoylverbindung
Dihydrocarvylamin [2])	unbeständig	181 bis 182°
Dihydroeucarvylamin	„	155 „ 156°
Vestrylamin	„	Harz
Carylamin	beständig	123°

Der Unterschied in der Konstitution dieser Basen zeigt sich noch deutlicher im Verhalten der Chlorhydrate beim Erhitzen. Wallach hat

[1]) Ber. 27, 813. — [2]) Wallach, Lieb. Ann. 275, 120.

loc. cit. beobachtet, daß das Dihydrocarvylaminchlorhydrat beim Erhitzen in Salmiak und Kohlenwasserstoffe zerfällt, in denen er Terpinen und Cymol nachgewiesen hat. Carylaminchlorhydrat destilliert großenteils unverändert über, daneben bildet sich aber ein Kohlenwasserstoff, der mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure sich intensiv blau färbt, wie Wallach dies beim Sylvestren beobachtet hat. Da Carylamin von Salzsäure so leicht in Vestrylamin verwandelt wird, lag es nahe anzunehmen, daß die Entstehung des sylvestrenähnlichen Kohlenwasserstoffs auf der Umwandlung eines Teiles des Carylamins in Vestrylamin beruht. Dies hat sich nun in vollem Maße bestätigt, da Vestrylaminchlorhydrat beim Erhitzen fast glatt diesen Kohlenwasserstoff liefert.

Carvestren, $C_{10}H_{16}$.

Die Zerlegung des Vestrylaminchlorhydrats in Chlorammon und Kohlenwasserstoff geht am glattesten in einer Chlorwasserstoffatmosphäre vor sich, wahrscheinlich weil dabei das noch unveränderte Carylamin zunächst in Vestrylamin umgelagert wird. Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurde so verfahren, daß das Vestrylaminchlorhydrat in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoff erhitzt wurde. Das Salz schmilzt zuerst, darauf destilliert der Kohlenwasserstoff mit kleinen Mengen des Salzes über, zurück bleibt Chlorammonium. Zur Zersetzung von Hydrochloriden wurde der mit verdünnter Schwefelsäure gewaschene Kohlenwasserstoff eine halbe Stunde mit Eisessig und geschmolzenem Natriumacetat am Rückflußkühler erhitzt und dann in üblicher Weise getrocknet und über Natrium rektifiziert. Es wurde so ein zwischen 180 und 186^0 siedendes Terpentinöl in reichlicher Menge gewonnen, welches die Sylvestrenreaktion in ausgezeichnetem Maße zeigte. Die Reaktion wurde stets so vorgenommen, daß ein Tropfen des Kohlenwasserstoffs, in 1 bis 2 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure unter Umschütteln versetzt wurde.

Da der Kohlenwasserstoff nach dem Siedepunkt zu schließen ein Gemenge verschiedener Körper war, versuchte man zunächst durch Behandlung mit Chromsäuregemisch etwa vorhandenes Terpinen zu entfernen. Zu dem Zwecke wurde der Kohlenwasserstoff in der Kälte mit Chromsäuregemisch geschüttelt, wobei ähnliche Erscheinungen, wie sie das Terpinen zeigt, auftraten. Die Flüssigkeit erwärmt sich, scheidet Flocken ab, die nach einiger Zeit unter Dunkelbraunfärbung der Flüssigkeit wieder verschwinden. Als nach etwa 20 maliger Behandlung die Farbe des Chromsäuregemisches nicht mehr verändert wurde, zeigte der unangegriffen gebliebene Teil des Kohlenwasserstoffs, der nur etwa den vierten Teil der ursprünglichen Menge ausmachte, nicht mehr die Sylvestrenreaktion. Der neue Kohlenwasserstoff verhält sich daher wie Terpinen gegen das Chromsäuregemisch. Ein besseres Resultat wurde bei Behandlung des Rohöles mit Bromwasserstoff erzielt. Der Verlauf

dieser Reaktion ist übrigens ein ganz anderer wie beim Limonen. Löst man letzteres in Eisessig und fügt dann Eisessig-Bromwasserstoff — 3 Mol. Bromwasserstoff entsprechend — hinzu, so scheidet sich bei sofortigem Zusatz von Eis kristallinisch erstarrendes Dipentendihydrobromid ab. Bei Anwendung des vorliegenden Rohöles schied sich indessen zunächst ein leichteres Öl ab, das erst nach Stunden untersank. Nach vier Stunden schied Eis noch ein nicht fest werdendes Öl ab, dies fand dagegen statt, als die Flüssigkeit über Nacht gestanden hatte. Steckte man nun das unter dem Eisessig-Bromwasserstoff befindliche schwere Öl mit diesen Kristallen an, so begann sofort eine Kristallausscheidung, die nach 48 Stunden beendet war. Der ganze Vorgang hat die größte Ähnlichkeit mit der Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoff auf Cineol. Hierbei findet auch im ersten Moment keine Einwirkung statt, dann erfolgt die Ausscheidung eines Öles, welches das bei 40° schmelzende cis-Dipentendijodhydrat ist, und dieses Öl verwandelt sich endlich nach 24stündigem Stehen in das bei 78° schmelzende trans-Dipentendijodhydrat. Hieraus glaube ich schließen zu können, daß das nicht kristallisierende schwere Öl ein geometrisches Isomeres des kristallisierten Bromhydrats ist. Der Gegenstand soll aber noch weiter verfolgt werden.

Zur Gewinnung des Bromhydrats des neuen Kohlenwasserstoffs werden die ausgeschiedenen Kristalle mit der darüber stehenden Flüssigkeit auf Eis gebracht und der erhaltene feste Kristallkuchen auf einer Tonplatte von anhängendem Öle befreit.

Carvestrendibromhydrat.

Die auf dem beschriebenen Wege erhaltene Kristallmasse ist in Äther leicht, in Eisessig ziemlich schwer löslich. Man verfährt daher zum Umkristallisieren am besten so, daß man die ätherische Lösung mit etwas Eisessig versetzt und den Äther verdunsten läßt. Es scheiden sich hierbei gut ausgebildete rhombische Tafeln ab, welche an den stumpfen Ecken abgestumpft sind. Hierdurch kann man das neue Hydrobromid sofort von dem Dipentendihydrobromid unterscheiden, da die Eisessiglösung des ersteren beim Verdunsten auf dem Uhrglase isolierte Kristalle von der beschriebenen Form liefert, während die des Dipentendihydrobromids sich mit einer Kristallhaut bedeckt. Das neue Hydrobromid ist in Lösungsmitteln leichter löslich als das Dipentendihydrobromid und schmilzt bei 48 bis 50°. Es ist der Analyse nach das Dihydrobromid eines noch unbekannten Terpadiëns, welchem ich wegen seiner Abstammung vom Carvol und seiner Ähnlichkeit mit dem Sylvestren den Namen Carvestren geben will.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}$, 2HBr.

Ber. Prozente:	Br	53,67.
Gef.	„	„ 53,37.

Das Carvestrendihydrobromid liefert unter denselben Bedingungen wie das Dipentendihydrobromid mit Eisessig und essigsaurem Silber ein Terpin, welches bei 127° schmilzt und in sehr schönen, flachen Pyramiden von quadratischem Habitus kristallisiert. In Chloroform gelöst, zeigt das Hydrobromid im Polarisationsapparat keine Drehung.

Carvestrendihydrochlorid.

Der reine, weiter unten beschriebene Kohlenwasserstoff wurde in Eisessig gelöst, Chlorwasserstoff eingeleitet und nach 24 stündigem Stehen mit Eis ausgefällt. Das erhaltene Öl erstarrte bei Berührung mit einem Stäubchen des Hydrobromids. Das Dihydrochlorid kristallisiert aus Eisessig in langen Prismen vom Schmelzpunkt 52,5°.

Carvestren.

Zur Abscheidung des Kohlenwasserstoffs aus dem Hydrobromid wurde dasselbe mit 4 Tln. Chinolin destilliert, bis der Siedepunkt des reinen Chinolins erreicht war. Das mit verdünnter Schwefelsäure gewaschene und getrocknete Destillat ging beim Destillieren über Natrium größtenteils bei 178° korr. über. Das so erhaltene Carvestren riecht, frisch dargestellt, schwach nach Dipenten, beim Stehen an der Luft verharzt es schnell und nimmt dabei einen Terpentingeruch an. Es entfärbt Permanganat augenblicklich, wird vom Chromsäuregemisch in der Kälte oxydiert, und zeigt die Sylvestrenreaktion aufs deutlichste. In Chloroform gelöst, zeigte es keine Drehung der Polarisationsebene, während das Caron stark nach links dreht, was auch in geringerem Maße beim Rohöl der Fall ist. Mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure verhält es sich genau wie das Rohöl.

Vergleichung des Carvestrens mit dem Sylvestren.

Die charakteristische, intensiv blaue Färbung, welche beide Kohlenwasserstoffe beim Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zur Essigsäureanhydridlösung zeigen, macht es in hohem Grade wahrscheinlich, daß das optisch inaktive Carvestren in demselben Verhältnis zum linksdrehenden Sylvestren steht, wie das Dipenten zum l-Limonen, das heißt, dass es ein Gemisch einer gleichen Anzahl von Molekülen des links- und des rechtsdrehenden Sylvestrens ist. So lange man aber die Beziehungen zwischen der optischen Aktivität und der chemischen Konstitution beim Sylvestren so wenig kennt, wie es der Fall ist, wird es zweckmäßig erscheinen, dem neuen Körper auch einen besonderen Namen zu erteilen, um so mehr, als es nicht ausgeschlossen erscheint, daß das Carvestren entweder der inaktiven Weinsäure entspricht, oder daß es trotz der Sylvestrenreaktion doch eine andere Konstitution besitzt, wenn letztere Annahme auch wenig wahrscheinlich ist.

Die übrigen Eigenschaften des Carvestrens und seiner Verbindungen sind mit der Annahme, daß es das Dipenten des Sylvestrens ist, sehr wohl in Einklang zu bringen.

Als Siedepunkt des Carvestrens wurde 178° korr. gefunden, während Wallach[1]) und Conrady[2]) für den Siedepunkt des Sylvestrens 176 bis 177° resp. 175 bis 176° angeben. Nun hat Wallach in seinen früheren Abhandlungen dem Dipenten auch den höheren Siedepunkt[3]) 178° zugeschrieben, und erteilt demselben erst von dem Augenblicke den Siedepunkt 175 bis 176°, wo es ihm gelang, durch Vermischen gleicher Mengen von l-Limonen und d-Limonen das Dipenten künstlich darzustellen, ohne indessen einen darauf bezüglichen Versuch mitzuteilen[4]). Ich möchte daher an Herrn Wallach die Bitte richten, den Siedepunkt des inaktiven Gemisches von l- und d-Limonen zu bestimmen, oder denselben, falls er schon bestimmt ist, zu publizieren. Dasselbe gilt von dem spezifischen Gewicht, welches Wallach als gleich mit dem des Limonens angibt[5]). Sollte, wie es wahrscheinlich ist, die Beobachtung ergeben, daß Limonen und Dipenten denselben Siedepunkt und dasselbe spezifische Gewicht besitzen, so würde letzteres nach den Erörterungen von Emil Fischer[6]) nicht eine racemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge von l- und d-Limonen sein.

Um nun auf das Carvestren zurückzukommen, so geht aus dem Gesagten hervor, daß der Siedepunkt desselben genau so hoch liegt, wie der des von Wallach aus dem Dipentendichlorhydrat — also auf analoge Weise — abgeschiedenen Dipentens. Da nun die aktiven Formen Limonen und Sylvestren, und ebenso das inaktive Dipenten und das Carvestren bei analoger Darstellung den gleichen Siedepunkt besitzen, so liegt in dieser Beziehung kein Grund vor, an der Annahme zu zweifeln, daß das Carvestren i-Sylvestren ist.

Dementsprechend lassen auch die Schmelzpunkte des Hydrochlorids und Hydrobromids die Annahme einer racemischen Natur dieser Verbindungen als möglich erscheinen. Charakteristisch für das Sylvestren ist, daß das Dihydrochlorid und das Dihydrobromid denselben Schmelzpunkt haben[7]), während beim Dipenten die Bromverbindung sowohl in der cis- als in der trans-Form viel höher schmilzt als die Chlorverbindung. Diese Eigenschaft kommt dem Carvestren in noch erhöhtem Maße zu, da die Bromverbindung bei 48 bis 50°, die Chlorverbindung aber erst bei 52,5° schmilzt. Der Umstand, daß die Carvestrenverbindungen niedriger schmelzen und leichter löslich sind als die Sylvestrenverbindungen, spricht nach Wallachs Erfahrungen[8]) ebensowenig gegen die Racemie derselben. Hiernach erscheint es wahrscheinlich, wenn auch nicht bewiesen, daß das Carvestren inaktives Sylvestren, und die Hydro-

---

[1]) Lieb. Ann. **239**, 27; **245**, 198. — [2]) Lieb. Ann. **252**, 149. — [3]) Lieb. Ann. **245**, 197. — [4]) Lieb. Ann. **246**, 225; Ber. **24**, 1538. — [5]) Ber. **24**, 1538. — [6]) Ber. **27**, 3224. — [7]) Wallach, Ber. **24**, 1575. — [8]) Ber. **24**, 1559.

chloride und -bromide desselben die racemischen Hydrochloride und -bromide des Sylvestrens sind.

Die folgende Tabelle wird das Gesagte erläutern:

	Schmelzpunkte	Optisches Verhalten
Sylvestrendihydrochlorid	72°	rechtsdrehend
Sylvestrendihydrobromid	72°	"
Carvestrendihydrochlorid	52,5°	inaktiv
Carvestrendihydrobromid	48 bis 50°	"
cis-Dipentendihydrochlorid	25°	"
cis-Dipentendihydrobromid	39°	"
trans-Dipentendihydrochlorid	50°	"
trans-Dipentendihydrobromid	64°	"

Konstitution des Carvestrens.

Über die Konstitution des Carvestrens können bis jetzt nur Vermutungen ausgesprochen werden, da noch einige Glieder in der Reihe der Tatsachen fehlen, welche zur endgültigen Feststellung derselben notwendig sind.

Wahrscheinlich scheint mir wegen der langsamen Addition von Bromwasserstoff, daß im Carvestren beide doppelten Bindungen benachbart sind, natürlich unter der Voraussetzung, daß in demselben wirklich zwei doppelte Bindungen vorhanden sind, woran kaum zu zweifeln ist, da das so ähnliche Sylvestren dieselbe Lichtbrechung zeigt, wie das Limonen. Es entspricht nämlich diese Langsamkeit der Addition der Beobachtung von Herb und mir [1]), daß diejenigen Dihydroterephtalsäuren, welche zwei benachbarte doppelte Bindungen enthalten, nur zwei Bromatome addieren und nicht vier, wie es die anderen Isomeren tun. Ich prüfte die Richtigkeit dieser Annahme durch Behandlung eines an Terpinen reichen Kohlenwasserstoffs, der nach Wallach dargestellt war, da das Terpinen nach den von mir aufgestellten Formeln [2]) ebenfalls zwei benachbarte doppelte Bindungen enthalten sollte, und beobachtete dabei ein ganz gleiches Verhalten. Da ferner Carvestren und Terpinen von kaltem Chromsäuregemisch oxydiert werden, während dies beim Limonen und Terpinolen nicht der Fall ist, so ergibt sich, daß man diese Terpentinöle nach ihrer Oxydierbarkeit und der Leichtigkeit, mit der sie Bromwasserstoff aufnehmen, in zwei Klassen teilen kann:

I. Leicht oxydierbar, langsam Bromwasserstoff aufnehmend: Carvestren und Terpinen.

II. Schwer oxydierbar, sofort Bromwasserstoff aufnehmend: Limonen und Terpinolen.

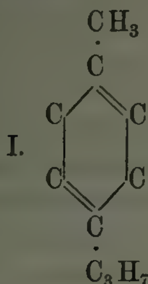
---

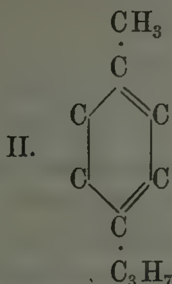
[1]) Lieb. Ann. **258**, 2. — [2]) Ber. **27**, 453.

Da nun die Konstitution des Terpinolens mit völliger Sicherheit bestimmt ist und da das Terpinolen die beiden doppelten Bindungen nicht direkt verbunden enthält, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, daß

1) das Limonen getrennte doppelte Bindungen enthält, während
2) Carvestren und Terpinen direkt verbundene enthalten.

Da ich ferner gezeigt habe, daß das Limonen nur zwei Formeln [1]) besitzen kann, nämlich:

I. 

II. 

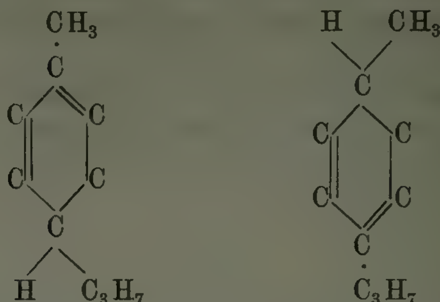
so wird es hierdurch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Wallachs neuesten, unten angeführten Untersuchungen wahrscheinlich, daß die erste Formel dem Limonen zukommt, während die zweite dem Carvestren entsprechen könnte. Ob dies wirklich der Fall ist, müssen weitere Versuche entscheiden. Einstweilen möchte ich nur bemerken, daß der Einwurf, die Formel II stehe im Widerspruch mit der Tatsache, daß Carvestren mit Bromwasserstoff nicht Dipentendibromhydrat liefert, nicht beweisend ist, da die direkte Verbindung der beiden doppelten Bindungen sehr wohl Veranlassung zur Fixierung des einen Bromatoms durch das Kohlenstoffatom 2) anstatt durch 1) geben kann. Ich begnüge mich vorläufig mit diesen Andeutungen, indem ich hoffe, bald Genaueres mitteilen zu können und möchte zum Schluß nur noch darauf hinweisen, daß der Nachweis direkt verbundener doppelter Bindungen im Carvestren auch zur Annahme direkt verbundener doppelter Bindungen im Dihydrobenzol führen würde, welches eine ähnliche Farbenreaktion zeigt und sich gegen Eisessig-Bromwasserstoffsäure und gegen das Chromsäuregemisch genau so verhält wie das Carvestren.

Das Resultat dieser Betrachtungen ist insofern noch besonders erfreulich, als dadurch die einzige Differenz beseitigt wird, welche zwischen meinen Untersuchungen und der neuesten Publikation Wallachs [2]) bestand.

---

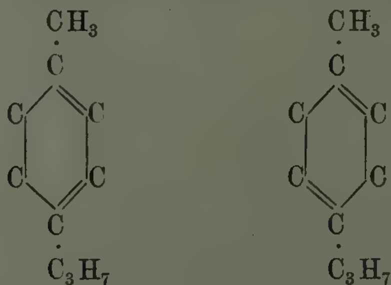
[1]) In der fünften Mitteilung habe ich der Formel II für das Limonen den Vorzug gegeben. Es geschah dies aber (Ber. 27, 451) nur aus Gründen, welche einem anderen Gebiete — der Geschichte der Hydroterephtalsäuren — entnommen waren. Ich lege diesen Gründen gar keinen Wert bei und betrachte als einziges Resultat meiner damaligen Arbeit den Nachweis, daß dem Limonen eine von beiden Formeln zukommt, eine Ansicht, der auch Wallach (Lieb. Ann. 281, 135) beigetreten ist. — [2]) Dreißigste Abhandlung, Lieb. Ann. 281, 127.

Während derselbe noch vor einem Jahre [1]) an der Dipentenformel $\Delta^{1,5}$ oder $\Delta^{3,5}$



welche er aus optischen Gründen gewählt hatte, festhielt, ist er in seiner neuesten Abhandlung auch zu der Erkenntnis gelangt, daß das Drehungsvermögen auf diesem Gebiete nicht der Leitstern des Chemikers sein kann, sondern daß umgekehrt die Molekularphysiker ihre Theorien nach den Resultaten des Chemikers gestalten müssen, eine Forderung, für die ich schon seit langer Zeit kämpfe [2]).

Wallach hat infolgedessen die künstliche Deutung einfacher Vorgänge, zu der er durch den Mangel an Übereinstimmung zwischen der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff und den Resultaten des Experiments gedrängt war, fallen gelassen und ist mit mir zu der folgenschweren Überzeugung gekommen, daß dem Dipenten nur die Formel $\Delta^{1,3}$ oder $\Delta^{1,4}$



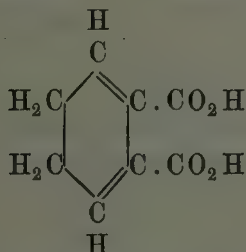
zukommen kann, woraus hervorgeht, daß ein Terpentinöl optisch aktiv sein kann, ohne ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu enthalten. Mancher Chemiker wird vielleicht hierzu sagen: „Diese Erkenntnis hätte man auch mit geringerer Mühe erwerben können, eine vorurteilslose Betrachtung der Addition von Bromwasserstoff zum Limonen hätte allein schon dazu genügt, und es hätte weder meiner noch Wallachs komplizierter Versuche bedurft, um dieses festzustellen." Man möge sich dann aber daran erinnern, wie tief die Überzeugung in die heutige Generation deutscher Chemiker eingedrungen ist, daß optische Aktivität mit der Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms nach van 't Hoffs Definition verbunden sein muß, wovon Ladenburgs [3]) Beurteilung meiner Arbeit ein beredtes Zeugnis ablegt.

---

[1]) Ber. 26, 3075. — [2]) Ber. 19, 1797. — [3]) Lieb. Ann. 279, 363.

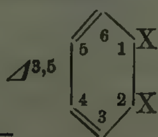
In welcher Weise die Definition van 't Hoffs erweitert werden muß, ist mir selbst noch nicht ganz klar, und ich glaube, daß man überhaupt besser daran tun wird, abzuwarten, bis mehr Material vorliegt, als in voreiliger Weise Spekulationen aufzustellen. Daß eine Vermehrung des Materials schon in allernächster Zeit in Aussicht steht, ist mir unzweifelhaft. Das aktive Sylvestren wird, wie oben gezeigt worden, aller Wahrscheinlichkeit nach kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, und viel spricht auch dafür, daß dies beim Carvon der Fall ist. Es ist gewiß kein Zufall, daß gerade die am besten charakterisierten Terpentinöle, wie Terpinolen und Limonen, keinen tertiären Wasserstoff und daher auch keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthalten.

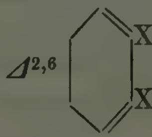
van 't Hoff selbst scheint sich mit dieser Frage zu beschäftigen, da W. F. Proost[1]) aus dem Universitätslaboratorium zu Amsterdam die Mitteilung macht, daß es ihm mittelst der Strychninmethode geglückt sei, die von mir als „Säure von Astié" benannte Dihydrophtalsäure in aktive Komponenten zu zerlegen. Nun habe ich gerade für diese Säure die Formel



aufgestellt[2]), welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, und es würde daher diese Entdeckung von großer Wichtigkeit sein, falls meine Formel richtig ist. Keinesfalls wird man aber aus der Aktivität allein auf die Unrichtigkeit derselben schließen können. Um dem Leser die Beurteilung der Frage, ob der Säure von Astié die obige Formel zukommt, zu erleichtern, will ich kurz die Gründe zusammenstellen, welche für und gegen diese Ansicht sprechen.

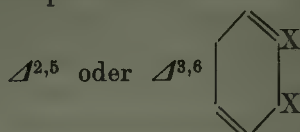
Das erste bei der Reduktion der Phtalsäure mit Natriumamalgam in der Kälte entstehende Produkt ist immer die $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure. Diese wird von Natronlauge sehr leicht in die Säure von Astié umgelagert, was auch unter den von dem letzteren eingehaltenen Bedingungen der Fall ist. Da nun bei den Hydroterephtalsäuren die Behandlung mit Alkali eine Wanderung der doppelten Bindung zur Carboxylgruppe bewirkt, habe ich angenommen, daß bei der Bildung der Säure von Astié beide doppelten Bindungen an die beiden Carboxylgruppen heranrücken, entsprechend folgenden Formeln:



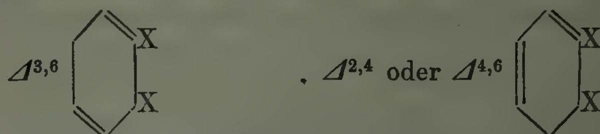


[1]) Ber. 27, 3185. — [2]) Lieb. Ann. 269, 152.

Dabei habe ich mich allerdings darüber gewundert, daß es mir nicht gelang, das Zwischenprodukt



zu erhalten, schrieb dies aber der großen Labilität einer doppelten Bindung in der Stellung Δ^3 zu. Nun wäre es allerdings nicht ganz unmöglich, daß die Säure von Astié doch die Formel $\Delta^{3,6}$ besitzt, falls nämlich eine Säure von der Formel $\Delta^{2,6}$ nicht existenzfähig oder sehr labil ist, da die von mir als $\Delta^{2,4}$ bezeichnete Säure schwerlich dieser Formel entspricht. Bestätigt sich dies, so würde die Säure von Astié ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, und es würde auch nicht mehr auffallend sein, daß sie in vielen Punkten mit der $\Delta^{2,4}$-Säure übereinstimmt.



Übereinstimmung findet statt in folgenden Punkten:

1. Die Anhydride beider Säuren bleichen Lackmustinktur durch Reduktion.

2. Beide Säuren geben mit Schwefelsäure und Braunstein in der Kälte Benzoesäure. Es würden dann übrigens auch die Spekulationen über das Vorhandensein von Parabindungen wegfallen, welche ich an dieses Verhalten der Säure von Astié geknüpft habe [1]).

3. Die $\Delta^{4,6}$-Säure wird von Natriumamalgam sehr leicht, die Säure von Astié sehr schwer reduziert. Es erklärt sich dies durch den Umstand, daß in ersterer zwei zusammenhängende, in letzterer zwei isolierte doppelte Bindungen vorkommen.

4. Das Dihydrobromid der Säure von Astié wird von Silberoxyd in die ursprüngliche, von alkoholischem Kali in die $\Delta^{4,6}$-Säure verwandelt, was nach den obigen Formeln leicht verständlich ist.

Auffallend ist dagegen, daß das Anhydrid der Säure von Astié beim Erhitzen verharzt, während das der $\Delta^{4,6}$-Säure dabei in das Anhydrid der $\Delta^{1,4}$-Säure übergeht. Da diesem letzteren Umstande aber nicht allzugroßes Gewicht beigelegt werden darf, so bleibt eigentlich als einziger Grund gegen die Annahme der $\Delta^{3,6}$-Formel für die Säure von Astié nur der sehr bemerkenswerte Umstand übrig, daß sich unter allen von mir aufgefundenen Säuren keine einzige befindet, welcher die Formel $\Delta^{2,6}$ zukommen könnte.

Alles in allem bin ich daher jetzt, wo ich diese Dinge aus einer gewissen Entfernung betrachte, nicht mehr so abgeneigt, der Säure von

---

[1]) Lieb. Ann. 269, 180.

Astié die Formel $\Delta^{3,6}$ zuzuschreiben, wodurch ihre optische Aktivität nach der van 't Hoffschen Regel erklärlich wäre. Ich bemerke dabei übrigens, daß ich meine Ortsbestimmungen in der Phtalsäurereihe überhaupt nicht für so zuverlässig halte, wie in der Gruppe der Terephtalsäure, weil ich in ersterer nicht imstande gewesen bin, alle der Theorie nach möglichen Glieder darzustellen. So lange dies nicht erreicht ist, wird der Arbeiter auf diesen schwierigen Gebieten stets von Zweifeln geplagt, und ich übertreibe kaum, wenn ich sage, daß ich während der Terephtalsäurearbeit meine Ansichten über die Konstitution der einzelnen Säuren fast täglich gewechselt habe, bis alle möglichen Formen wirklich dargestellt waren. Wird es nun bei der Phtalsäure ebenso gehen?

Herrn Dr. Villiger, der mir auch bei dieser Arbeit zur Seite gestanden hat, sage ich für seine treffliche Unterstützung meinen besten Dank.

---

225. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Neunte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 28, 639 [1895].)

Die folgende Mitteilung enthält eine Vervollständigung der Beschreibung des in der siebenten Abhandlung besprochenen Carons, sowie eine Untersuchung über das in der achten Mitteilung erwähnte Nitrosocaron. Die Frage nach der Konstitution des Carons wird erst in einer späteren Veröffentlichung behandelt werden können.

d-Caron.

In der achten Abhandlung [1]) ist angegeben, daß das aus Kümmelöl gewonnene Caron nach links dreht. Es beruht dies auf einem Irrtum, welcher dadurch entstanden ist, daß das Caron bei einem vorläufigen Orientierungsversuch nur im reinen Zustande auf sein Drehungsvermögen geprüft wurde. Bei der Anwendung verdünnter Lösungen stellte es sich heraus, daß die beobachtete Drehung nach links den Supplementwinkel der ungewöhnlich starken Drehung nach rechts bildet. Die Dichte des Carons ist ebenfalls außerordentlich groß; Herr Prof. Brühl, dessen Güte ich diese Angabe verdanke, fand:

$d = 0{,}9567$. $[\alpha]_D$ wurde gefunden $= + 173{,}8^0$, während das Ausgangsmaterial — das d-Carvon — nur 62^0 nach rechts dreht.

Die Herren Stohmann und Brühl haben ferner auch die Verbrennungswärme und das Brechungsvermögen des Carons bestimmt, werden aber auf meinen Wunsch hierüber erst später, nach Feststellung der Konstitution des Carons auf chemischem Wege, berichten.

---

[1]) Ber. 27, 3491.

l-Caron.

Das zur Darstellung dieses Körpers dienende l-Carvon wurde auf gütigen Rat des Herrn Prof. Wallach aus Krauseminzöl von Schimmel u. Co. bereitet. Ich benutzte die von Flückiger[1]) verbesserte Methode von Varrentrapp, verdünnte das Öl aber mit $^1/_2$ Vol., anstatt mit $^1/_4$ Vol. Weingeist. 1 Vol Krauseminzöl wurde mit $^1/_2$ Vol. Weingeist, spez. Gew. 0,83, verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und wenig alkoholisches Ammoniak hinzugesetzt. Nachdem die Masse über Nacht gestanden, wurde die ausgeschiedene Schwefelverbindung abfiltriert und das Filtrat auf die gleiche Weise so lange behandelt, bis sich nichts mehr abschied. Die Schwefelverbindung wurde endlich mit einer weingeistigen Natronlauge zersetzt im Verhältnis von $C_{20}H_{30}O_2S$ zu NaOH. Die Ausbeute betrug 40 Proz. vom angewendeten Krauseminzöl.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Semicarbazidverbindung des inaktiven Carvons dargestellt.

Semicarbazid des i-Carvons.

Inaktives Carvon gab nach der S. 365 mitgeteilten Vorschrift eine in Prismen kristallisierende Semicarbazidverbindung, welche niedriger schmilzt als die aktive, aber bedeutend schwerer löslich ist.

Zusammenstellung der Schmelzpunkte der Oxime und Semicarbazide des Carvons.

	d- und l-Carvon	i-Carvon
Oxim	72°	93°
Semicarbazid	162 bis 163°	154 bis 156°.

Zur Bereitung des l-Carons wurde das l-Carvon zuerst nach Wallachs Vorschrift mit Zinkstaub und Kalilauge in l-Dihydrocarvon und dieses dann nach der früher gegebenen Vorschrift[2]) in l-Caron umgewandelt. Das l-Caron gleicht ganz dem d-Caron, die optische Drehung wurde etwas geringer, $(\alpha)_D = - 169{,}5^0$, gefunden.

Oxime des Carons.

d- und l-Caron liefern ein flüssiges Oxim; bringt man beide zusammen, so scheidet sich die racemische Verbindung des i-Carons sofort in Kristallen ab. Letztere bildet lange Prismen von der Löslichkeit des Carvoxims und dem Schmelzpunkt 77 bis 79°.

Analyse des i-Caronoxims.	Ber. für $C_{10}H_{17}NO$.			
Prozente:	C	71,86,	H 10,18,	N 8,38.
Gef. „	„	71,74,	„ 10,32,	„ 8,53.

---

[1]) Ber. 9, 470. — [2]) Ber. 27, 1919.

Semicarbazide des Carons.

d- und l-Caron.

Bei 167 bis 169° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche, lange Nadeln und Prismen.

i-Caron.

Bei 178° schmelzende, außerordentlich schwer lösliche, kleine, schiefe Prismen. Beim Ausspritzen der alkoholischen Lösung bis zur beginnenden Trübung lange, konzentrisch gruppierte, flache, spitze Prismen.

Das i-Carylamin soll später beschrieben werden.

d-Bisnitrosocaron.

Bei der Untersuchung des in der achten Mitteilung erwähnten Nitrosocarons hat sich herausgestellt, daß dasselbe nicht ein einfaches Nitrosoderivat ist, sondern daß es zu derselben Klasse von Körpern gehört, wie das von Behrend und König entdeckte Bisnitrosylbenzyl[1]). Zur Darstellung des Bisnitrosocarons verfuhr ich ähnlich wie Manasse und ich[2]) bei der Darstellung des Nitrosomenthons, nur wurde sehr viel weniger Salzsäure genommen. Etwas reichlicher war die Ausbeute bei Anwendung von Acetylchlorid, eine Beobachtung, die auch bei der Nitrosierung des Menthons gemacht worden ist. Die beste Ausbeute wurde folgendermaßen erhalten: Je 20 g d-Caron wurden mit 15 g Amylnitrit gemischt und zu der im Kältegemisch abgekühlten Flüssigkeit im Zeitraum einer Stunde 40 Tropfen Acetylchlorid hinzugefügt. Nach Zusatz der Hälfte des letzteren beginnt die Abscheidung von Kristallen, welche nach zwölfstündigem Stehen abfiltriert, mit Holzgeist gewaschen und auf Ton getrocknet werden. Die Ausbeute war verhältnismäßig sehr groß und betrug 45 Proz., während beim Menthon im günstigsten Falle 8 Proz. der entsprechenden Verbindung erhalten wurden. Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel eines einfachen Nitrosocarons stimmen, weiter unten wird aber der Nachweis geführt werden, daß sie verdoppelt werden muß.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}NO$.

Prozente:	C 66,30,	H 8,29,	N 7,73.
Gef. „	„ 66,24,	„ 8,43,	„ 7,96.
„ „	„ 66,27,	„ 8,42,	„ 8,04.

Das Bisnitrosocaron bildet kleine, farblose Tafeln, gewöhnlich von sechsseitigen Umrissen. Es ist geruchlos, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, die Substanz zersetzt sich zwischen 112 und 118° unter Grünfärbung und Gasentwickelung.

i-Bisnitrosocaron

ist viel schwerer löslich als das aktive, auch in Chloroform. Es schmilzt bei circa 145° unter Zersetzung. Durch Fällen einer Chloroformlösung

[1]) Lieb. Ann. **263**, 212, 339. — [2]) Ber. **27**, 1912.

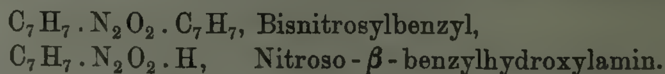
mit Methylalkohol wird es in dünnen, rhombischen Tafeln, oft mit abgestumpften stumpfen Winkeln erhalten, während das d-Bisnitrosocaron bei gleicher Behandlung sechsseitige, dicke Tafeln und Formen von oktaederähnlichem Habitus liefert.

Die Eigenschaften des Bisnitrosocarons stimmen mit denen des Bisnitrosylbenzyls in auffallender Weise überein, mit Ausnahme der Spaltungsprodukte. Dieser Umstand findet aber, wie unten gezeigt werden wird, darin vollauf seine Erklärung, daß ersteres wahrscheinlich eine tertiäre, letzteres dagegen eine primäre Verbindung der Bisnitrosogruppe ist. Zur besseren Übersicht habe ich die Eigenschaften des von Behrend und König durch Oxydation des β-Benzylhydroxylamins erhaltenen Bisnitrosylbenzyls mit denen des Bisnitrosocarons in einer Tabelle zusammengestellt.

Bisnitrosylbenzyl, $C_7H_7 . N_2O_2 . C_7H_7$.	d-Bisnitrosocaron, $C_{10}H_{15}O . N_2O_2 . C_{10}H_{15}O$.
Molekulargewicht das doppelte der Nitrosoverbindung.	Molekulargewicht das doppelte der Nitrosoverbindung. (Vergleiche die Tabelle weiter unten.)
Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform.	Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform.
Schmilzt bei 128 bis 130° unter Zersetzung.	Schmilzt zwischen 112 und 118° unter Zersetzung.
In wässerigen Alkalien und Säuren unlöslich.	In wässerigen Alkalien und Säuren unlöslich.
Gibt die Liebermannsche Reaktion, indem die mit Phenol und Schwefelsäure behandelte Substanz sich in Alkalien mit grüner Farbe löst, die beim Umschütteln blau wird.	Desgleichen.
Gibt bei der Spaltung mit Eisessig Benzaldoxim, ebenso mit Alkalien.	Gibt bei der Spaltung mit Mineralsäuren Caronbisnitrosylsäure. Gegen Alkalien äußerst beständig.

Caronbisnitrosylsäure.

Behrend und König[1]) erhielten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Benzylhydroxylamin eine Substanz, welche sie als Nitroso-β-benzylhydroxylamin bezeichnet haben. Vergleicht man die Formeln des Bisnitrosylbenzyls und des Nitroso-β-benzylhydroxylamins, so ergibt sich, daß beide Substanzen in dem Verhältnis von Äther zu Alkohol stehen, wenn man die Bisnitrosogruppe N_2O_2 dem Sauerstoffatom vergleicht:



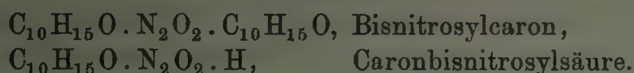
$C_7H_7 . N_2O_2 . C_7H_7$, Bisnitrosylbenzyl,

$C_7H_7 . N_2O_2 . H$, Nitroso-β-benzylhydroxylamin.

Daß diese Ansicht begründet ist, habe ich dadurch dargetan, daß es mir gelang, das Bisnitrosylcaron durch Salzsäure oder Schwefelsäure

[1]) Lieb. Ann. 263, 217.

in einer Weise zu spalten, welche der Rückverwandlung des Äthers in Alkohol mittelst Mineralsäuren entspricht. So gelangte ich vom Bisnitrosylcaron zur Caronbisnitrosylsäure.



$C_{10}H_{15}O . N_2O_2 . C_{10}H_{15}O$, Bisnitrosylcaron,
$C_{10}H_{15}O . N_2O_2 . H$, Caronbisnitrosylsäure.

Zur Darstellung der letzteren wird 1 g fein gepulvertes Bisnitrosylcaron unter Eiskühlung mit 5 g circa 40 proz. alkoholischer Salzsäure (absoluter Alkohol, bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt) übergossen und so lange gerührt oder geschüttelt, bis alles gelöst ist. Auf Zusatz von Eis fällt eine mit Öl durchtränkte Kristallmasse aus, die mit Äther aufgenommen wurde. Mäßig verdünnte Natronlauge entzieht dem Äther die Caronbisnitrosylsäure, welche durch Schwefelsäure als kristallinisch erstarrendes Öl ausfällt. Mit demselben Erfolge kann man sich eines Gemisches von gleichen Teilen absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure bedienen, indessen tritt hierbei leichter Verschmierung ein. Zur Reinigung werden die Kristalle aus Chloroform umkristallisiert und mit Ligroin gewaschen.

Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{10}H_{15}O . N_2O_2H$.

Ber. Prozente:	C 56,60,	H 7,55,	N 13,21,
Gef. „	„ 56,50, 56,51,	„ 7,79, 7,67,	„ 13,43, 13,51.

Die Eigenschaften der Caronbisnitrosylsäure stimmen in ganz auffallender Weise mit denen des Nitroso-β-benzylhydroxylamins überein.

Caronbisnitrosylsäure.	Nitroso-β-benzylhydroxylamin.
In Alkohol, Äther und Chloroform leicht, in Ligroin schwer löslich.	Desgleichen.
Auf Zusatz von Ligroin zur ätherischen Lösung scheiden sich beim Verdunsten lange, schiefwinkelige Prismen, oft auch gedrungene, glasglänzende Kristalle aus.	Aus der konzentrierten ätherischen Lösung wird es durch Petroläther in schönen, flachen, durchsichtigen Prismen abgeschieden.
In Natronlauge leicht, in kohlensaurem Natron ohne Gasentwickelung etwas, in Bicarbonat nicht löslich. Löst sich in heißer Bicarbonatlösung, kristallisiert aber beim Erkalten wieder aus.	In Natronlauge ist der Körper leicht löslich, ebenso in Natriumcarbonat, ohne daß sich Kohlensäure entwickelt. Dem entsprechend löst er sich nicht in Natriumbicarbonat.
Schmilzt zwischen 80 und 90° unter Zersetzung.	Schmilzt zwischen 77 und 78°.
Gibt die Liebermannsche Reaktion.	Desgleichen.

Hiernach darf es wohl als festgestellt betrachtet werden, daß das Spaltungsprodukt des Bisnitrosylcarons dieselbe Konstitution besitzt, wie das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylhydroxylamin entstehende Produkt. Welche Konstitution dagegen diesen Verbindungen zugeschrieben werden muß, bleibt noch ungewiß und soll

erst erörtert werden, wenn mehr Material vorliegt. Das einzige, was man wohl mit Sicherheit behaupten kann, ist der Umstand, daß in den Bisnitrosylverbindungen zweier Kohlenwasserstoffe letztere mit zwei verschiedenen Stickstoffatomen verbunden sind, da Behrend und König ihre Verbindung durch Oxydation des Benzylhydroxylamins erhalten haben und es ihnen andererseits gelungen ist, dieselbe glatt in Benzaldoxim zu spalten[1]).

Das inaktive Bisnitrosylcaron verhält sich gegen alkoholische Salzsäure ebenso wie das aktive, jedoch kristallisiert die von der Bisnitrosylsäure abgespaltene Substanz, was sehr bemerkenswert ist und hoffentlich gestatten wird, den Ort zu bestimmen, an welchem die Bisnitrosylgruppe dem Caron eingefügt ist.

Das Bisnitrosylcaron ist ein Derivat des unveränderten Carons, die optischen Eigenschaften des letzteren werden, wie aus dem folgenden Abschnitt hervorgeht, durch den Eintritt der Nitrosylgruppe nicht verändert.

Bisnitrin des Carons.

Das Bisnitrosylcaron wird von Natriumamalgam in ziemlich glatter Weise zu einem kristallinischen Körper reduziert, während die Caronbisnitrosylsäure bei der gleichen Behandlung unter Gasentwickelung vollständig zersetzt zu werden scheint. 4 g Bisnitrosylcaron wurden mit 30 g 96 proz. Alkohol übergossen und mit der Vorsicht, daß die Temperatur nicht über 25° stieg, mit 100 g 3 proz. Natriumamalgam behandelt. Nach dreistündigem Schütteln war alles Bisnitrosylcaron gelöst und die Operation beendet, was daran erkannt werden kann, daß die auf Wasserzusatz entstehende Trübung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure vollständig verschwindet. Wasser fällt aus der alkoholischen Flüssigkeit ein kristallinisch erstarrendes Öl. Die 1,5 g betragende Kristallmasse wurde zur Reinigung in Äther gelöst, nach Zusatz von Ligroin zur Verdunstung hingestellt. Es schieden sich farblose, weiche Blätter aus, die in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht und selbst in Ligroin ziemlich leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, da die Substanz bei 120° erweicht und erst bei 130° ganz geschmolzen ist. Die Analyse führte zu der Formel einer Hydrazoverbindung des Carons; da die Eigenschaften damit aber nicht übereinstimmen, habe ich es vorgezogen, der Substanz den willkürlich gewählten Namen Bisnitrin zu geben. Dasselbe kristallisiert aus heißem Ligroin in Tafeln von annähernd regulärsechsseitigen Umrissen, gewöhnlich in einer Richtung verlängert. Beim Aufbewahren zersetzt sich die Substanz schon nach wenigen Wochen unter Bildung einer schmierigen, gelben, stark nach Caron riechenden Masse.

---

[1]) Lieb. Ann. **263**, 355.

Die Analyse stimmte überein mit der Formel: $C_{20}H_{32}N_2O_2$.

Analyse:	Ber. Prozente:	C 72,29,	H 9,64,	N 8,43.
	Gef. „	„ 72,39, 72,0,	„ 9,67, 9,89,	„ 8,65.

Charakteristisch für das Bisnitrin ist, daß es sich sehr leicht in verdünnten kalten Mineralsäuren löst, dadurch aber eine Veränderung erleidet, indem Alkalien eine schmierige, nicht kristallisierbare Masse ausfällen.

Rückbildung des d-Carons aus der Bisnitrosylverbindung.

Bei der Behandlung des Bisnitrosylcarons mit Natriumamalgam werden erhebliche Mengen von Caron zurückgebildet. Zur Gewinnung desselben braucht man nur die Flüssigkeit, welche von den Kristallen des Bisnitrins abfiltriert ist, mit Wasserdampf zu destillieren.

Das übergegangene Öl gibt eine Semicarbazidverbindung, welche bei 167 bis 169° schmilzt und in den charakteristischen Formen des d-Caronsemicarbazids kristallisiert.

Bisnitroson des Carons.

Versetzt man eine Lösung der Caronbisnitrosylsäure in Soda mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron, so scheidet sich ein kristallinisch erstarrendes Öl ab. Die Kristalle sind chlorfrei und lösen sich weder in Alkalien noch in Säuren. Leicht löslich in Chloroform, Ligroin fällt aus dieser Lösung das Bisnitroson in schilf- oder farnkrautartigen, gezähnten, gerundeten Blättern, oft auch in warzenförmigen Aggregaten rhombischer Blättchen. Die Analyse stimmte ungefähr auf die Formel $C_{20}H_{32}N_2O_4$.

Analyse:	Ber. Prozente:	C 65,94,	H 8,79,	N 7,69.
	Gef. „	„ 65,53,	„ 8,83,	„ 7,81.

woraus hervorgeht, daß bei der Bildung des Bisnitrosons aus der Bisnitrosylsäure ein Stickstoffatom abgespalten wird. Die Substanz ist übrigens noch zu wenig untersucht worden, um mehr über die Konstitution derselben sagen zu können.

Andere Derivate der Terpenreihe, welche vermutlich eine analoge Konstitution besitzen wie das Bisnitrosylcaron.

Nitrosomenthon.

Das Nitrosomenthon zeigt in Benzollösung eine Gefrierpunktserniedrigung (vgl. die Tabelle), welche es unzweifelhaft macht, daß ihm die verdoppelte Formel zukommt. Es wäre demnach als Bisnitrosomenthon zu bezeichnen. Analoge Derivate, wie die oben beschriebenen, haben bisher noch nicht dargestellt werden können. Die Bildung derselben scheint durch die Leichtigkeit, mit der Menthon abgespalten wird, erschwert.

Nitrosocarveol.

7 g Carveol wurden, mit 5 g Amylnitrit vermischt, im Kältegemisch abgekühlt und innerhalb drei Stunden mit 10 Tropfen starker Salzsäure versetzt. Dabei scheidet sich ein farbloses Kristallpulver ab, das aus spitzigen, gerundeten Blättern besteht. Die Verbindung ist in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln sehr schwer, in Chloroform ziemlich schwer löslich, und wurde durch Fällen einer Chloroformlösung mit Methylalkohol gereinigt. Dieselbe schmilzt bei 133° unter Zersetzung und gleicht so sehr in ihrem Verhalten den anderen, eben beschriebenen Nitrosoverbindungen, daß man sie ohne Zweifel in die Gruppe der Bisnitrosoverbindnngen einreihen kann, obgleich die Analyse, welche zwei Prozent Kohlenstoff zu wenig ergab, zeigte, daß die Substanz noch nicht rein war.

Nitrosodihydroeucarvon.

Diese schon in der siebenten Abhandlung erwähnte [1]) Substanz wird ebenso wie die vorhergehende dargestellt und bildet farblose Prismen, die sich bei 121 bis 124° zersetzen. Eigenschaften wie die des Nitrosocarveols.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}ONO$.

	Prozente:	C 66,30,	H 8,29.
Gef.	„	„ 66,14,	„ 8,27.

Während die drei eben erwähnten Substanzen aller Wahrscheinlichkeit nach Bisnitrosylverbindungen sind, so ist dagegen das Nitrosopinen überhaupt keine Nitroso-, sondern eine Isonitrosoverbindung.

Nitrosopinen.

Heinrich Goldschmidt und Zürrer [2]) haben im Jahre 1885 das Nitrosopinen in ein Natriumsalz und einen Methyläther verwandelt und es daher als einen dem Carvoxim analogen, die Isonitrosogruppe enthaltenden Körper angesprochen.

Wallach hat das Nitrosopinen sechs Jahre später trotzdem als eine wahre Nitrosoverbindung betrachtet [3]), weil es, wie er sagt, von Säuren gar nicht angegriffen wird. Diese Beobachtung beruht auf einem Irrtum, da das Nitrosopinen beim Kochen mit verdünnten Säuren sehr leicht unter Hydroxylaminbildung gespalten wird. Erwärmt man dasselbe mit verdünnter Salzsäure zum Sieden, so tritt nach sehr kurzer Zeit neben dem campherartigen Geruch des Nitrosopinens der des Carvacrols auf, und nach halbstündigem Kochen ist die Substanz fast glatt in Carvacrol und Hydroxylamin gespalten.

Nitrosopinen wurde mit dem zehnfachen Gewicht verdünnter Salzsäure eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Zunächst löst

---

[1]) S. 369. — [2]) Ber. **18**, 2223. — [3]) Ber. **24**, 1547.

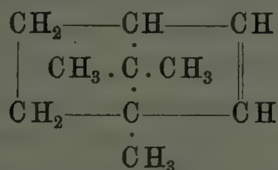
es sich, dann beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung eines braunen Öles, welches mit Wasserdampf abdestilliert, mit Äther aufgenommen und fraktioniert wurde.

Der Siedepunkt wurde bei 234 bis 236°, korr. auf Carvon, gefunden. Das Öl erstarrt im Kältegemisch und schmilzt wieder ungefähr bei 0°. Für Carvacrol wird der Siedepunkt 236,5 bis 237° angegeben, ferner, daß es bei — 20° erstarrt und gegen 0° schmilzt.

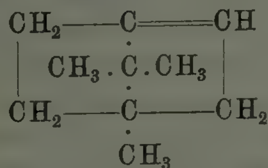
Um den strengen Beweis zu liefern, daß hier Carvacrol und nicht Thymol vorliegt, wurde folgendes Verfahren benutzt, welches ich zur Unterscheidung dieser beiden Phenole empfehlen kann. Eine alkalische, sehr verdünnte Lösung des Phenols wird mit etwas Natriumnitrit versetzt, angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Ist Carvacrol oder Thymol vorhanden, so bilden sich bräunliche oder gelbe Nadeln, welche in Ammoniak gelöst und mit verdünnter Essigsäure ausgefällt werden. Ist die zu untersuchende Substanz Thymol, so fällt ein fester, amorpher Niederschlag von Nitrosothymol, ist sie Carvacrol, so scheiden sich Öltropfen aus, die sich sehr schnell in deutlich erkennbare Nadeln verwandeln. Diese Probe ergab mit aller Bestimmtheit, daß beim Kochen des Nitrosopinens mit verdünnten Säuren nur Carvacrol entsteht.

Die eben beschriebene Entstehung von Carvacrol ist von Bedeutung. Wallach[1]) hat nachgewiesen, daß das Pinennitrosochlorid inaktives Pinen liefert und daher noch die Pinengruppe enthält. Hieraus folgt, daß die von Bredt[2]) aufgestellte Pinenformel unrichtig ist, da sie zu einem Nitrosochlorid führen müßte, welches bei der Behandlung mit alkoholischem Kali Thymol und nicht Carvacrol liefern würde.

Zum besseren Verständnis lasse ich hier die Formelbilder folgen, welche Bredt dem Camphen und dem Pinen beigelegt hat:



Bredtsches Camphen könnte Thymol oder Carvacrol liefern



Bredtsches Pinen müßte Thymol liefern

bemerke dabei aber, daß ich nicht etwa der Meinung bin, die Bredtsche Camphenformel sei der richtige Ausdruck für die Konstitution des Pinens, da dies mit dem Verhalten dieser Körper gegen Oxydationsmittel nicht in Einklang zu bringen ist, und ziehe es vor, an dieser Stelle darüber gar nichts zu sagen.

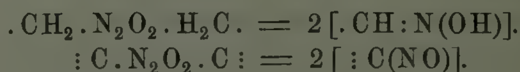
Das Nitrosopinen erinnert in seinem Verhalten gegen heiße, verdünnte Säuren an das Isocarvoxim, welches unter diesen Umständen ebenso in Carvacrol und Hydroxylamin zerfällt. Das von Wallach[3])

[1]) Lieb. Ann. 258, 344. — [2]) Ber. 26, 3057. — [3]) Lieb. Ann. 277, 149.

durch Reduktion und darauf folgende Oxydation des Nitrosopinens erhaltene Keton scheint nicht die Muttersubstanz des Nitrosopinens zu sein, da es ein Oxim von ganz anderen Eigenschaften liefert. Es dürfte daher wohl bei einer der genannten Operationen eine Umlagerung stattgefunden haben. Von besonderem Interesse wäre es, nach dem vorigen zu erfahren, ob dies Keton von Wallach, welches die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ besitzt, sich in Thymol oder Carvacrol umlagern läßt, oder ob es einer ganz anderen Gruppe angehört.

Pinennitrosochlorid und Limonennitrosochlorid sind Bisnitrosylderivate.

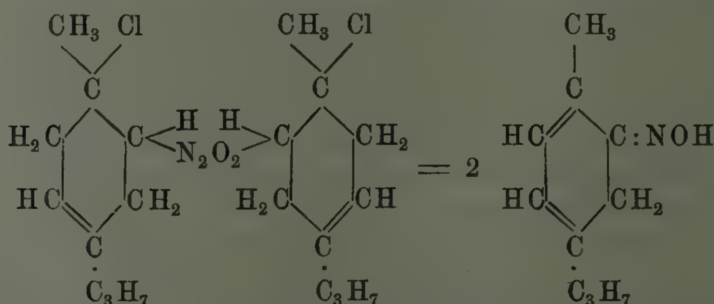
Wenn man das Verhalten des Bisnitrosylcarons und des Bisnitrosylbenzyls gegen Alkalien vergleicht, so ergibt sich ein erheblicher Unterschied, indem ersteres äußerst beständig ist, letzteres dagegen leicht in Benzaldoxim zerfällt. Diese Verschiedenheit erklärt sich leicht, wenn man berücksichtigt, daß die Bisnitrosylgruppe im Benzylderivat an einem primären, im Caronderivat dagegen wahrscheinlich an einem tertiären Kohlenstoffatom befindlich ist, so daß in letzterem Falle die Bildung eines Oxims überhaupt unmöglich erscheint, wie folgende Formeln zeigen:



$$.CH_2.N_2O_2.H_2C. = 2[.CH:N(OH)].$$
$$\vdots C.N_2O_2.C \vdots = 2[\vdots C(NO)].$$

Die tertiäre Verbindung kann, wie man sieht, bei einem analogen Zerfall nur eine wahre Nitrosoverbindung liefern.

Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint nun das Verhalten des Pinen- und des Limonennitrosochlorids gegen Alkalien leicht verständlich. In beiden ist die Bisnitrosylgruppe vorhanden, sie befindet sich aber an einem sekundär gebundenen Kohlenstoffatom, und es muß daher durch Spaltung dieser Gruppe ein Ketoxim entstehen, was auch tatsächlich der Fall ist, da Limonennitrosochlorid Carvoxim, Pinennitrosochlorid das als Oximidoverbindung erkannte Nitrosopinen liefert. Ich erkläre diesen Vorgang beim Limonennitrosochlorid folgendermaßen:

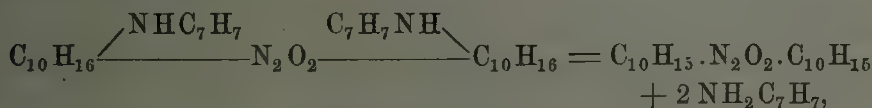


Hiermit stimmt auch das durch Erniedrigung des Gefrierpunktes gefundene Molekulargewicht allerdings nicht genau, aber doch so weit,

daß an dem Vorhandensein einer Bisnitrosylgruppe nicht wohl gezweifelt werden kann.

Nach der vorstehenden Gleichung erfolgt die Bildung des Carvoxims aus dem Limonennitrosochlorid in zwei voneinander unabhängigen Reaktionen, Spaltung der Bisnitrosylgruppe und Abspaltung von Chlorwasserstoff. In der Tat beobachtet man auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Limonennitrosochlorid die Bildung eines intermediären, öligen Körpers.

Als Wallach das Pinennitrolbenzylamin einer Temperatur von 180° aussetzte[1]), destillierte Benzylamin über, und es hinterblieb ein über 300° schmelzender, in Alkohol fast unlöslicher Körper, der die Zusammensetzung des Nitrosopinens besitzt. Der vorhin aufgestellten Theorie gemäß sollte dieser Bisnitrosylpinen sein oder eine isomere Bisnitrosylverbindung:



$$C_{10}H_{16}\begin{matrix}/NHC_7H_7 \\ \end{matrix}N_2O_2\begin{matrix}C_7H_7NH\backslash \\ \end{matrix}C_{10}H_{16} = C_{10}H_{15}.N_2O_2.C_{10}H_{15} + 2\,NH_2C_7H_7,$$

den Eigenschaften nach scheint sich aber ein noch höheres Polymerisationsprodukt gebildet zu haben. Interessant wäre es, zu untersuchen, ob dasselbe durch alkoholisches Kali in Nitrosopinen gespalten wird.

Wallach hat ferner Benzoylverbindungen der Nitrosochloride dargestellt[2]), indem er dieselben in ätherischer Lösung mit Benzoylchlorid digerierte. Da diese aber sehr langsam entstehen — er ließ beide Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 14 Tage aufeinander einwirken — so ist mir wahrscheinlich, daß hierbei eine Sprengung der Bisnitrosylverbindung in zwei Moleküle eines Oxims stattgefunden, aus welchem dann eine Benzoylverbindung entstehen konnte. Es würde dies genau dem Verhalten des Bisnitrosylbenzyls entsprechen, welches nach Behrend und König beim Kochen mit Eisessig in Benzaldoxim zerfällt. Die Wallachschen Beobachtungen sprechen daher nicht gegen die Richtigkeit der Annahme, daß die Nitrosochloride eine sekundär gebundene Bisnitrosylgruppe enthalten[3]).

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß aller Wahrscheinlichkeit nach folgende drei Klassen von Bisnitrosylverbindungen existieren:

I. Primäre Bisnitrosylverbindungen. Beispiel: Bisnitrosylbenzyl.

II. Sekundäre Bisnitrosylverbindungen. Beispiel: Limonennitrosochlorid.

III. Tertiäre Bisnitrosylverbindungen. Beispiel: Bisnitrosylcaron.

---

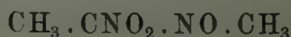
[1]) Lieb. Ann. 268, 220. — [2]) Lieb. Ann. 270, 175. — [3]) Wallach hat durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Amylennitrosat Körper erhalten, welche er als bi- und trimolekulare Oxime beschreibt. Dieselben sind wahrscheinlich Bis- und Ternitrosylamylen. Vgl. Lieb. Ann. 262, 339.

Es erübrigt nur noch, die Beziehungen derselben zu den wahren Nitrosoverbindungen zu betrachten.

Die wahren Nitrosokörper.

Im Jahre 1888 warf Victor Meyer[1]) die Frage auf, ob die von ihm entdeckten Pseudonitrole wahre Nitrosokörper seien. Da nach seiner Ansicht eine unüberwindliche Abneigung in der Natur gegen die Bildung wahrer Nitrosokörper, bei denen die Nitrosogruppe mit dem Stickstoff an Kohlenstoff gebunden ist, besteht, zweifelte er auch daran, daß das von mir entdeckte Nitrosobenzol ein wahrer Nitrosokörper sei.

Diese Frage trat in ein neues Stadium, als von Johannes Thiele und mir die blauen Nitrosochloride des Tetramethyläthylens und des $\Delta^{4(8)}$-Terpenolacetats entdeckt wurden. Diese Verbindungen zeigten nicht nur große Flüchtigkeit, sondern spalteten auch mit der größten Leichtigkeit, unter Rückbildung der Muttersubstanz, Nitrosylchlorid ab. Daß ihnen die einfache Molekularformel zukommt, geht auch aus dem in der Tabelle durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmten Molekulargewicht des $\Delta^{4(8)}$-Terpenolacetats hervor. Hiernach hat man nicht den mindesten Grund, daran zu zweifeln, daß diese blauen Verbindungen wahre Nitrosokörper sind. Victor Meyer hatte auf Grund der von Roland Scholl[2]) entdeckten Bildungsweise der Pseudonitrole aus den Acetoximen die ersteren als die Salpetersäureester der Acetoxime angesprochen. Indessen wird diese Ansicht durch die Beobachtungen von Möhlau und Carl Hoffmann[3]) über die Bildung von Unterchlorigsäureestern beim Zusammentreffen von unterchloriger Säure und Acetoximen in hohem Grade zweifelhaft, da diese Autoren fanden, daß neben der Bildung des farblosen Unterchlorigsäureesters die einer blauen Verbindung hergeht, welche sie allerdings nicht isolieren konnten. Ich habe nun die Bildung solcher blau gefärbter Körper bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Menthonoxim, die Oximidosäure, welche durch Spaltung des Menthons mit salpetriger Säure entsteht, und das Diketohexamethylendioxim beobachtet, und hoffe, diese Frage aufklären zu können, da die letztere Verbindung kristallinisch ist. Für die wahrscheinlichste Erklärung halte ich, daß die unterchlorige Säure die Isonitrosogruppe in die wahre Nitrosogruppe verwandelt, indem das Chlor neben dieselbe tritt, so daß Verbindungen erzeugt werden, welche den Pseudonitrolen nach Victor Meyers ursprünglicher Ansicht entsprechen:


$CH_3.CNO_2.NO.CH_3$


$CH_3.CClNO.CH_3$.

Wenn sich dies bestätigt, so würde die früher von Victor Meyer ausgesprochene Ansicht, daß die wahren Nitrosokörper wenigstens im flüssigen Zustande blau — beim Nitrosobenzol grün — gefärbt sind,

---

[1]) Ber. 21, 1293. — [2]) Ber. 21, 506. — [3]) Ber. 20, 1506.

sich von neuem bewahrheiten, und man würde sie demnach ohne weiteres von den Bisnitrosylverbindungen, welche sämtlich ungefärbt sind, unterscheiden können.

Über die Umwandlung der einfachen Nitroso- in die Bisnitrosylverbindungen, und umgekehrt, werde ich später berichten.

Molekulargewichtsbestimmungen der Bisnitrosyl- und der wahren Nitrosoverbindungen.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Molekulargewichtsbestimmungen hat Herr Dr. Villiger ausgeführt.

Die Gefrierpunktserniedrigung wurde in Benzol ausgeführt, weil mehrere von den angewandten Substanzen in Eisessig zu wenig lösliche sind.

Schließlich spreche ich Herrn Dr. Villiger für die mir bei dieser Untersuchung gewährte treffliche Hilfe meinen besten Dank aus.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Lösungsmittel: Benzol. Formel: $\frac{49 . p}{c} = m.$

p = Substanz in 100 Tln. Lösungsmittel.
c = Gefrierpunktserniedrigung.

Lösungsmittel g	Substanz g	p	c^0	m
I. Naphtalin $m = C_{10}H_8 = 128$.				
18,26	0,0697	0,3828	0,178	105,4
	0,4128	2,2669	0,948	117,2
	0,6877	3,7765	1,548	119,5
	1,1580	6,3591	2,547	122,3
II. Nitrosomenthon $m = (C_{10}H_{17}NO_2)_2 = 366$.				
17,13	0,1407	0,8214	0,113	356,2
	0,2959	1,7274	0,250	338,6
	0,4628	2,7016	0,409	323,7
III. Nitrosocaron $m = (C_{10}H_{15}NO_2)_2 = 362$.				
19,50	0,0564	0,2892	0,045	315,0
	0,1538	0,7887	0,123	314,2
	0,2891	1,4826	0,230	315,9
	0,3995	2,0488	0,314	319,7
IV. d-Limonennitrosochlorid (α- u. β-) $m = (C_{10}H_{16}NOCl)_2 = 403$.				
19,68	0,0539	0,2739	0,046	291,7
	0,1081	0,5493	0,090	299,1
	0,1692	0,8597	0,129	326,6
	0,2420	1,2297	0,179	336,6

Lösungsmittel g	Substanz g	p	c^0	m
V. Blaues Terpineolacetatnitrosochlorid $m = C_{12}H_{20}NO_3Cl = 261,5$.				
17,29	0,0670	0,3875	0,088	215,8
	0,1923	1,1122	0,242	225,2
	0,3629	2,0990	0,443	232,2
	0,5398	3,1221	0,646	236,8

---

226. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Zehnte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 28, 652 [1895].)

Mit Ferdinand Henrich: Beiträge zur Geschichte des Pulegons.

Im folgenden sind einige Beobachtungen beschrieben, welche als Ergänzung der schönen und ausführlichen Untersuchungen von Beckmann und Pleißner[1]) über das Pulegon betrachtet werden mögen. Diese Autoren geben pag. 5 an, daß sich das Pulegon nicht mit Bisulfit verbindet. Verfährt man indessen ähnlich, wie Semmler es beim Tanaceton vorgeschrieben, so erhält man eine Bisulfitverbindung. 100 ccm Oleum Pulegii werden mit 200 ccm Bisulfitlösung und 50 bis 60 ccm Alkohol hingestellt. Nach zwei bis drei Tagen beginnt die Abscheidung von Kristallen, welche durch Umschütteln beschleunigt wird und nach zehn Tagen so weit vorgeschritten ist, daß die ganze Masse zu einem Kristallkuchen erstarrt. Die nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther gewaschenen Kristalle bilden lange verfilzte Nadeln, die von Soda nur schwierig angegriffen werden. Man wendet daher zur Isolierung des Pulegons am besten Kalilauge an, äthert nach dem Erwärmen damit aus und destilliert im Vakuum. Das so gewonnene reine Pulegon siedete bei 15 mm Druck bei 100 bis 101°.

Die alkoholische Waschflüssigkeit lieferte neue Mengen der Bisulfitverbindung. Als nach zweimaliger Behandlung nicht mehr Kristalle abgeschieden wurden, unterwarfen wir das zurückbleibende bräunliche Öl der Destillation im Vakuum.

Es ging bei 20 mm Druck zwischen 81 und 104° über und wurde zum großen Teil von Permanganat zersetzt. Das unangegriffen gebliebene Öl lieferte ein flüssiges Oxim, dagegen ein bei 178 bis 182° schmelzendes Semicarbazid und kann möglicherweise ein Menthon sein.

Das Oleum Pulegii besteht daher zum größten Teil aus reinem Pulegon. Das aus der Bisulfitverbindung abgeschiedene Öl zeigte eine

---

[1]) Lieb. Ann. 262, 1.

optische Drehung $(\alpha)_D = +22,94$, während Beckmann und Pleißner $(\alpha)_D = +22,89$ angeben. Dieselben haben daher durch fraktionierte Destillation ein Produkt erhalten, das mit dem durch die Bisulfitverbindung gereinigten so gut wie identisch war.

Pulegonsemicarbazid.

Bei Anwendung konzentrierter Lösungen scheidet sich das Semicarbazid schon nach drei Stunden in derben Prismen vom Schmelzpunkt 169° ab, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol auf 172° steigt. In kaltem Alkohol mäßig löslich.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}N_3O$.

	Prozente:	C 63,1,	H 9,11,	N 20,14.
Gef.	„	„ 63,46,	„ 9,29,	„ 20,34.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, tritt Spaltung ein, man kann daher auch auf diese Weise reines Pulegon darstellen.

Hydrochlorpulegon.

Beckmann und Pleißner[1]) konnten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Pulegon kein festes Additionsprodukt erhalten. Bei Anwendung von Eisessigchlorwasserstoff gelingt dies aber leicht. 10 ccm Pulegon aus der Bisulfitverbindung wurden unter Eiskühlung in 400 ccm Eisessigchlorwasserstoff eingetragen und nach $^1/_4$ stündigem Stehen auf Eis gegossen. Das beim Umrühren kristallinisch erstarrende Öl wurde bei Wintertemperatur auf Ton gebracht und aus Ligroin umkristallisiert. Es bildet centimetergroße, bei 24 bis 25° schmelzende, anscheinend rhombische Kristalle. Mit methylalkoholischem Kali regeneriert es leicht Pulegon, welches durch die Semicarbazidverbindung charakterisiert wurde.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O$, HCl.

	Prozente:	Cl 18,87.
Gef.	„	„ 18,79.

Das Hydrochlorpulegon ist viel beständiger als das Hydrobrompulegon. In bezug auf letzteres können wir die Angaben von Beckmann und Pleißner bestätigen. Ferner bemerken wir, daß Pulegon nach dem Lösen in konzentrierter Schwefelsäure zwar eine geringere Drehung zeigte, aber doch dieselbe Semicarbazidverbindung gab wie das ursprüngliche Pulegon. Das Hydrobrompulegon regenerierte bei der Behandlung mit Eisessig und essigsaurem Silber Pulegon, ein Acetat wurde nur in ganz geringer Menge gebildet.

---

[1]) Lieb. Ann. 262, 21.

Nitrosopulegon.

Das Nitrosopulegon ist so charakteristisch, daß die Bildung desselben sehr zweckmäßig zur Identifizierung des Oleum Pulegii benutzt werden kann. Leider ist die Ausbeute an dieser Substanz bisher aber immer nur eine geringe gewesen. Zur Darstellung verfährt man folgendermaßen:

2 ccm Pulegon oder Oleum Pulegii, mit 2 ccm Ligroin und 1 ccm Amylnitrit vermischt und mit Eis gekühlt, werden mit einer ganz geringen Menge konzentrierter Salzsäure durch Eintauchen eines dünnen, damit benetzten Glasstabes versetzt. Nach 20 bis 25 Sekunden tritt Trübung ein, und es erstarrt die Masse zu einem Brei von äußerst feinen, langen Nadeln. Nach 20 Minuten wird abgesaugt, mit Ligroin gewaschen, auf Ton gestrichen und mit Äther gewaschen. Die Analyse gab ähnlich wie beim Nitrosocarveol 2 Proz. zu wenig Kohlenstoff für ein Nitrosopulegon. Da der Körper sich beim Umkristallisieren zersetzt, konnte dieser Umstand noch nicht aufgeklärt werden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}NO_2$.

	Prozente:	C 66,30,	H 8,29,	N 7,73.
Gef.	„	„ 64,63,	„ 7,79,	„ 7,95.
„	„	„ 64,89,	„ 7,64,	„ 7,91.

Trotzdem ist es ziemlich sicher, daß hier ein Bisnitrosylpulegon vorliegt, und zwar wahrscheinlich ein sekundäres, da Ammoniak es in der Kälte schon mit gelber Farbe auflöst, unter Bildung eines Oxims, das im Verhalten Ähnlichkeit mit den Orthoisonitrosoketonen zeigt. Die Untersuchung des Nitrosopulegons möchten wir uns vorbehalten.

---

227. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Elfte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 28, 1586 [1895].)

Über die Constitution des Carons.

In der neunten Mitteilung ist die Spaltung des Bisnitrosocarons durch alkoholische Salzsäure in Caronbisnitrosylsäure und ein gechlortes Keton besprochen worden. Die eingehendere Beschreibung der Caronbisnitrosylsäure sowie der verwandten Substanzen soll einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben, im folgenden will ich mich nur mit der anderen Seite der Reaktion, der Bildung eines gechlorten Ketons, beschäftigen und die Konstitution des Carons daraus abzuleiten suchen.

Zur Orientierung über den Verlauf dieser höchst merkwürdigen Reaktion habe ich dieselbe zunächst in den einfachsten Fällen — beim Menthon und Tetrahydrocarvon — einer flüchtigen Betrachtung unterworfen.

Bisnitrosomenthon.

Manasse und ich[1]) haben durch Behandlung von Menthon mit Amylnitrit und Salzsäure das Bisnitrosomenthon erhalten und als tertiäres Nitrosomenthon beschrieben. Herr Manasse hatte dabei die Beobachtung gemacht, daß die Ausbeute an dem tertiären Nitrosomenthon reichlicher ist, wenn man anstatt der Salzsäure Acetylchlorid anwendet.

Auf Grund dieser Beobachtung gelang es nun bei Wiederholung der Versuche, die Ausbeute, welche früher nur 8 Proz. betragen hatte, bis auf 40 Proz. zu steigern.

100 g Menthon wurden mit 50 g Äthylnitrit vermischt und unter Eiskühlung 7,5 g Acetylchlorid im Zeitraum von zehn Stunden eingetropft. Die Flüssigkeit wurde grün und schied nach einiger Zeit Kristalle aus, deren Menge sich beim Stehen über Nacht vermehrte. Dann wurde Eis zugegeben und wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die breiige Masse wurde nach dem Waschen mit Wasser mit Methylalkohol übergossen und in einer offenen Schale einige Stunden stehen gelassen. Die abgesaugten Kristalle wurden schließlich mehrere Male mit Methylalkohol angerieben und abgesaugt. Der Beschreibung des Körpers ist nichts hinzuzufügen.

Spaltung des Bisnitrosomenthons durch alkoholische Salzsäure.

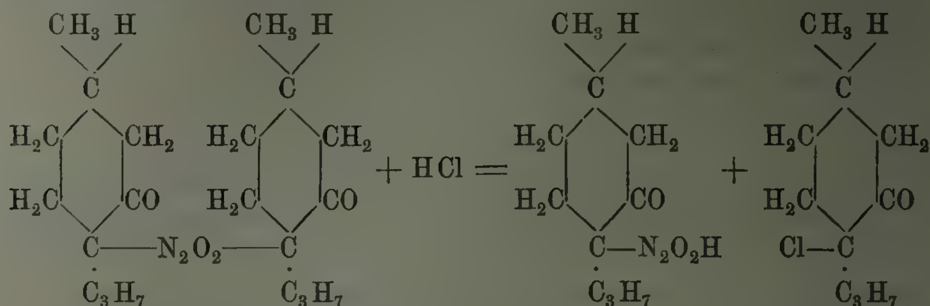
In der neunten Mitteilung habe ich angegeben, daß es mir nicht gelungen wäre, das Bisnitrosomenthon in analoger Weise zu spalten wie das Bisnitrosocaron. Dies beruhte darauf, daß damals der Körper zu lange mit der alkoholischen Salzsäure in Berührung geblieben, da die Menthonbisnitrosylsäure sich mit diesem Reagens bei längerer Berührung unter Gasentwickelung und Rückbildung von Menthon zersetzt.

Rührt man das Bisnitrosomenthon mit dem siebenfachen Gewicht von absolutem Alkohol, der bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, unter Eiskühlung an, so löst sich dasselbe schon nach einigen Minuten völlig auf. Es wird Eis und Wasser zugesetzt, mit Äther aufgenommen und letzterer mit verdünnter Natronlauge extrahiert. Aus der alkalischen Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure die Menthonbisnitrosylsäure kristallinisch aus. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten ein chlorhaltiges Öl, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Es wurde deshalb nicht analysiert, aus seinem Verhalten geht indessen hervor, daß es ein Monochlormenthon ist.

Wenn man sich die Konstitution des Menthons vergegenwärtigt und berücksichtigt, daß einerseits die Nitrosogruppe nach allen Erfahrungen stets in die α-Stellung zur Ketongruppe tritt, und daß

[1]) Ber. 27, 1912.

andererseits die Bisnitrosogruppe unzweifelhaft an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, so ergeben sich für die drei beschriebenen Körper folgende Formeln:



Dieses Monochlormenthon ist nicht identisch mit dem Hydrochlorpulegon. Um dieses nachzuweisen, wurde Bisnitrosomenthon mit Eisessig und Bromwasserstoff gespalten, das erhaltene Brommenthon konnte aber durch Berührung mit kristallisiertem Hydrobrompulegon nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Ferner gab das Monochlormenthon bei der Behandlung mit Natriumacetat und Eisessig nach Wallachs Vorschrift kein Pulegon, sondern ein ungesättigtes Keton, welches mit dem von Kremers[1]) aus dem Nitrosochlorid des Menthens dargestellten identisch zu sein scheint.

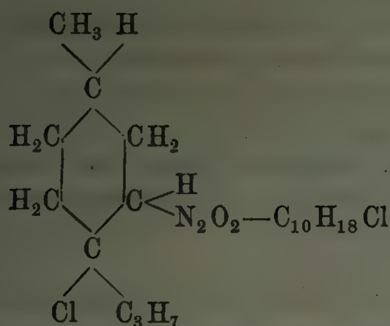
Das Monochlormenthon wurde zehn Minuten mit 2 Tln. trockenem Natriumacetat und 2 Tln. Eisessig gekocht, dann mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und zur Verseifung von etwa gebildetem Acetat eine Viertelstunde gekocht. Das mit Wasserdampf übergetriebene Keton riecht ähnlich wie Pulegon, gibt aber nicht die charakteristische Reaktion mit Amylnitrit und Salzsäure[2]) und ebenfalls kein kristallisiertes Hydrobromid.

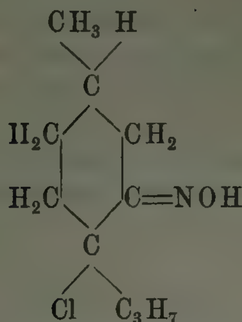
Die Hydroxylaminverbindung des Pulegons schmilzt nach Wallach[3]) bei 118 bis 119°, während die des neuen Ketons in flachen Prismen vom Schmelzpunkt 63 bis 66° erhalten wurde, welche sich nicht von dem nach Kremers aus Menthen dargestellten Oxim unterscheiden ließen. Die Semicarbazidverbindung kristallisierte aus Alkohol in Nadeln oder dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 171 bis 173°, während die des Pulegons nach Henrich, l. c., in derben Prismen kristallisiert. Den Schmelzpunkt der Pulegonverbindung fand letzterer ebenso hoch, 169°, nach dem Umkristallisieren bei 172°, indessen ist auf diese Übereinstimmung nicht allzuviel Wert zu legen.

In der Nitrosochloridverbindung des Menthens von Kremers steht das Chlor offenbar in derselben Stellung wie in dem gechlorten Menthon aus Bisnitrosomenthon. Dasselbe kann nämlich nur eine von beiden folgenden Formeln haben:

---

[1]) Americ. chem. journ. 16, 395 und Proc. amer. pharm. ass. — [2]) Zehnte Mitteilung. — [3]) Lieb. Ann. 277, 160.



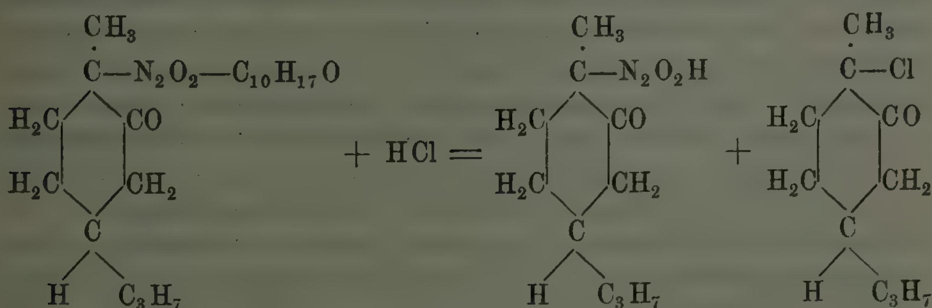


Es ist daher auch nicht auffallend, daß aus dem gechlorten Menthon und dem Nitrosochlorid des Menthens dasselbe Keton erhalten wird. In welcher Beziehung das Keton von Kremers zu dem Pulegon steht, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Bisnitrosotetrahydrocarvon.

Das Tetrahydrocarvon verhält sich gegen salpetrige Säure ebenso wie das Menthon und liefert eine Bisnitrosoverbindung, welche durch alkoholische Salzsäure in Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure und Monochlortetrahydrocarvon gespalten wird. Letzteres gibt bei der Behandlung mit Natriumacetat ein ungesättigtes Keton, von dem ich mit Sicherheit erwartet habe, daß es mit dem Carvotanaceton identisch sein würde. Es konnte aber nicht damit identifiziert werden, da es zwar denselben Geruch nach Kümmel zeigte, aber eine Semicarbazidverbindung vom Schmelzpunkt 224° gab, während die des Carvotanacetons bei 177 bis 179° schmilzt. Herr Eugen Öhler wird hierüber Näheres berichten.

Wegen der nahen Beziehungen des Tetrahydrocarvons zum Caron will ich noch durch Formeln erläutern, wie ich mir den Verlauf dieser Reaktionen denke.



Konstitution des Hydrobromids des Dihydrocarvons.

Da das Caron durch Aufnahme von Bromwasserstoff in ein Monobromtetrahydrocarvon übergeht, welches mit dem Hydrobromid des Dihydrocarvons identisch ist, so ist die Konstitution dieses letzteren von fundamentaler Bedeutung für die Ermittelung der Natur des Carons. Die Beantwortung der Frage, an welcher Stelle sich das Brom

befindet, wird erleichtert, wenn man vorher feststellt, ob dasselbe an ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist.

Das Brom im Hydrobromid des Dihydrocarvons ist mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbunden.

Dieser Satz wurde so bewiesen, daß durch Ersatz des Broms im Hydrobromid des Dihydrocarvons und Dihydrocarveols durch Hydroxyl ein tertiärer Alkohol erhalten wurde.

Glycol aus dem Hydrobromid des Dihydrocarveols (Henrich).

Zur Erzeugung des Hydrobromids wurden 20 g Dihydrocarveol in 30 g Bromwasserstoff-Eisessig eingetragen. Das durch Fällen mit Eiswasser erhaltene dicke Öl wurde darauf in 10 Tln. Eisessig gelöst und bis zum Verschwinden des Bromgehaltes unter Kühlung mit Silberacetat behandelt. Bei der Fraktionierung des so gewonnenen Produktes ging bei einem Druck von 15 mm die Hauptmenge bei 150 bis 155° als ein dickes Öl über, welches mit alkoholischem Kali verseift wurde. Nach dem Behandeln mit Wasserdampf kristallisierte aus der zurückbleibenden Flüssigkeit das Glycol aus, welches mit Äther aufgenommen wurde.

Die so gewonnenen, etwas schmierigen und bräunlichen Kristalle wurden durch Aufstreichen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Das Glycol bildet feine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 110,5 bis 112°. Es besitzt einen bitteren Geschmack, ist in Wasser ziemlich, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}(OH)_2$.

Prozente: C 69,75, H 11,65.
Gef. „ „ 69,55, „ 11,63.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure trübt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich ein Öl ab, welches nach Dihydrocarveol riecht, andererseits aber mit Nitrit und Salzsäure ein blaues Öl liefert. Bromwasserstoff gibt mit dem Glycol in der Kälte ein schweres Öl; da nun das Hydroxyl des Dihydrocarveols sekundär ist und folglich nicht von Bromwasserstoff in der Kälte angegriffen wird, so muß das neu eingetretene Hydroxyl tertiär sein, und somit auch das Bromatom des Hydrobromids.

Gegen Chromsäuregemisch verhält sich das Glycol wie Menthol und liefert ein öliges Keton, welches mit Äther ausgeschüttelt und mit Permanganat zur Entfernung gleichzeitig gebildeter ungesättigter Verbindungen behandelt wurde. Die Semicarbazidverbindung des so gewonnenen Oxytetrahydrocarvons bildet große, in Alkohol leicht lösliche Prismen, die bei 139° schmelzen.

Analyse: Ber. für die Formel $C_{10}H_{18}O . N_3COH_3$.

Prozente: N 18,55.
Gef. „ „ 18,70.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Semicarbazon unter Bildung eines ungesättigten Ketons gespalten. Diese Versuche sind von Herrn Henrich ausgeführt worden.

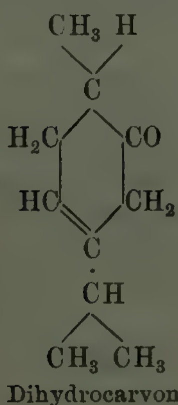
Um eine weitere Bestätigung des von Herrn Henrich gewonnenen Resultates zu erhalten, wurde darauf das Hydrobromid des Dihydrocarvons in analoger Weise behandelt. Es wurde hierbei das Acetat eines Alkohols erhalten, welcher mit dem eben beschriebenen Oxydationsprodukt des Glycols identisch sein mußte. In der Tat gab das bei 25 mm zwischen 153 bis 160° übergehende dickflüssige Öl nach der Verseifung und Behandlung mit Natrium und Alkohol dasselbe Glycol, welches Henrich aus dem Dihydrocarveol erhalten hat. Es siedet bei 25 mm Druck bei 167°, schmilzt bei 112° und verhält sich genau wie das oben beschriebene Glycol. Die Ausbeute betrug 33 Proz.

Nachdem durch die Leichtigkeit der Einwirkung von Bromwasserstoff und die Abspaltung von Wasser die tertiäre Natur der einen Hydroxylgruppe und somit auch des entsprechenden Bromatoms im Hydrobromid des Dihydrocarvons bewiesen ist, bleiben für letzteres nur die Stellungen 1, 4, 8 übrig. Die Stellung 1 ist ausgeschlossen, weil das aus dem Bisnitrosotetrahydrocarvon erhaltene Monochlortetrahydrocarvon bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff ein anderes Keton liefert als das Hydrobromid bei der Abspaltung von Bromwasserstoff.

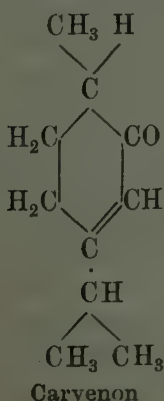
Für die Stellung des Bromatoms bleibt demnach nur die Wahl zwischen 4 und 8. Zur Entscheidung dieser Frage wurden zwei Wege eingeschlagen.

Erster Weg.

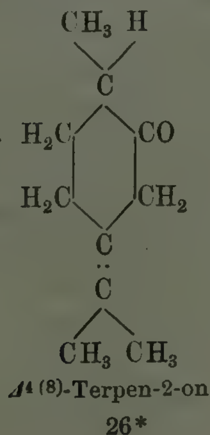
Vom Kohlenstoffatom 4 aus kann man im Tetrahydrocarvon drei verschiedene doppelte Bindungen konstruieren, von 8 dagegen nur eine, wenn man von der doppelten Bindung $\Delta^{8(9)}$ absieht, welche bisher in diesem Gebiete noch nicht nachgewiesen werden konnte. Wenn man daher von dem Hydrobromdihydrocarvon, welches identisch ist mit einem Monobromtetrahydrocarvon, durch gelinde wirkende Mittel drei verschiedene eine doppelte Bindung enthaltende Dihydrocarvone ableiten kann, so ist bewiesen, daß das Brom in 4 steht, vorausgesetzt, daß keine Verschiebung stattfindet. Die drei von einem 4-Bromtetrahydrocarvon sich ableitenden Dihydrocarvone sind folgende:



Dihydrocarvon



Carvenon



$\Delta^{4(8)}$-Terpen-2-on

wobei ich bemerke, daß ich des leichteren Verständnisses halber die Namen hinzugesetzt habe, welche ich für richtig halte.

Daß diese drei Ketone sich von dem 4-Bromtetrahydrocarvon ableiten lassen, ergibt sich aus folgenden drei Reaktionen:

1. Dihydrocarvon gibt bei der Addition von Bromwasserstoff dieses Bromid.

2. Dieses Bromid gibt bei der Behandlung mit Eisessig und essigsaurem Natron Dihydrocarvon und Carvenon (früher von mir Carveol, jetzt von dem Entdecker Wallach Carvenon genannt).

i-Hydrobromdihydrocarvon wurde mit Eisessig und essigsaurem Natron einige Minuten bis zur vollständigen Entbromung gekocht. Hierauf wurde die Flüssigkeit verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und zur Verseifung etwa gebildeter Acetate eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Behandeln mit Wasserdampf ging ein ungesättigtes Keton über in quantitativer Ausbeute. Der Nachweis der beiden Ketone war sehr leicht, da das Semicarbazon des Carvenons schwerer löslich ist als das des Dihydrocarvons, während dies Verhältnis bei den Oximen umgekehrt ist.

Das Semicarbazon, welches sich sehr leicht bildete und von wenig Öl begleitet war, wurde aus warmem verdünntem Alkohol umkristallisiert, wobei es sich in Blättern von der charakteristischen Form des Carvenonsemicarbazons und von demselben Schmelzpunkt 202 bis 204° abschied [1]).

Das Oxim schied sich in Begleitung von ziemlich viel Öl aus. Nachdem es hiervon befreit und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkristallisiert war, bildete es Prismen vom Schmelzpunkt 116 bis 117°, die identisch mit dem Oxim des i-Dihydrocarvons [2]) waren.

Das Hydrobromdihydrocarvon liefert demnach bei der Behandlung mit Eisessig und essigsaurem Natron ein Gemenge von Dihydrocarvon und von Carvenon. Nun haben zwar Wallach und ich das Dihydrocarvon durch Behandeln mit verdünnter oder mit konzentrierter Schwefelsäure schon in Carvenon umgewandelt, indessen scheint mir der nahe Zusammenhang dieser beiden Ketone erst aus dem eben Mitgeteilten hervorzugehen, da die Schwefelsäure häufig tiefgehende Veränderungen und Umwandlungen bewirkt.

3. Die beiden genannten Ketone färben sich mit Natriumnitrit und Salzsäure nicht blau. Dagegen kann man aus dem Hydrobromid ein sich blau färbendes Öl erhalten, wenn man dasselbe in der Kälte mit essigsaurem Silber behandelt. Leider verliert dieses Öl diese Eigenschaft schon bei der Destillation, so daß es nicht möglich war, mit Bestimmtheit zu konstatieren, ob hier wirklich das $\Delta^{4(8)}$-Dihydrocarvon vorlag, wenn es auch sehr wahrscheinlich ist.

---

[1]) Ber. 27, 1923. — [2]) Wallach, Lieb. Ann. 275, 117.

Hierdurch wäre der Beweis geführt, daß das Bromatom in 4 und nicht in 8 steht, wenn man annimmt, daß unter den eingehaltenen Bedingungen keine Wanderung der doppelten Bindungen stattfindet. Da aber das mit Nitrosochlorid sich blau färbende Keton, welchem man die $\Delta^{4(8)}$-Bindung zuschreiben muß, so äußerst unbeständig ist, kann der Beweis nicht als bindend betrachtet werden, indem man sich ebensogut vorstellen kann, daß das Bromatom in 8 steht. Das erste Produkt der Abspaltung von Bromwasserstoff wäre dann stets das sich blau färbende Keton, welches aber beim Kochen mit Eisessig durch Wanderung der doppelten Bindung eine gleichzeitige Umlagerung in Dihydrocarvon und Carvenon erführe.

Zweiter Weg.

Wenn man nachweisen kann, daß die doppelte Bindung des Dihydrocarvons im Ringe sich befindet, so muß das Bromatom des Hydrobromids die Stelle 4 einnehmen. Da nun nach der fünften Mitteilung die $\Delta^{4(8)}$-Bindung im entsprechenden Terpineol, welches ein tertiärer Alkohol ist, die Bildung eines blauen Nitrosochlorids bewirkt, so war anzunehmen, daß der vom Dihydrocarvon abgeleitete sekundäre Alkohol, das Dihydrocarveol, sich auch mit Nitrosochlorid blau färben würde, wenn die doppelte Bindung in demselben die Stellung 4,8 einnimmt. Dies ist nun nicht der Fall. Weder das Dihydrocarveol, noch sein Acetat oder sein Methyläther färben sich auch nur im geringsten blau. Dagegen erhält man aus diesen drei Verbindungen sich blau färbende Substanzen, wenn man die Hydrobromide mit alkoholischem Kali in gelinder Wärme zersetzt. Diese Körper konnten wegen ihrer Unbeständigkeit nicht genauer untersucht werden, indessen kann man doch, wie ich glaube, mit einiger Sicherheit aus ihrer Entstehung den Schluß ziehen, daß sie die $\Delta^{4(8)}$-Bindung enthalten, und daß dies demnach beim Dihydrocarveol und Dihydrocarvon nicht der Fall ist, woraus dann weiter folgt, daß das Brom im Hydrobromid des Dihydrocarvons die Stellung 4 einnimmt. Trotz vieler Versuche bin ich nicht imstande gewesen, einen besseren Beweis für diesen für die Ermittelung der Natur des Carons fundamentalen Punkt beizubringen, indessen steht zu erwarten, daß dies Herrn Wallach gelingen wird, welcher durch die Beobachtung, daß sich aus dem Terpineol durch Oxydation und nachherige Behandlung mit Bromwasserstoff und Brom dasselbe Dibromtetrahydrocarvon bildet, wie bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf das Dihydrocarvon, den Schlüssel zur eleganten Lösung dieser Frage in Händen zu haben scheint.

Da hier von den blauen Nitrosochloriden die Rede gewesen ist, möchte ich kurz auf die Prioritätsreklamation des Herrn Wallach[1]) bezüglich dieser Körper antworten.

---

[1]) Ber. **28**, 1313.

Herr Wallach[1]) hat 1887, also sieben Jahre vor den Versuchen von Thiele und mir, die Frage aufgeworfen, was für Verhältnisse eintreten, wenn Stickstoffoxyde auf Trimethyläthylen, in welchem der tertiäre Wasserstoff durch Halogen oder Kohlenwasserstoffe vertreten ist, einwirken, und hat zu dem Zweck Bromamylen mit Stickoxyden behandelt. Er erhielt dabei einen ultramarinblau gefärbten Kristallbrei, den er aber weder gereinigt, noch analysiert, noch weiter untersucht hat. Auch hat er keine Schlüsse aus dem Auftreten dieser blauen Verbindungen gezogen.

Im Jahre 1893, also sechs Jahre später, sagt Wallach gelegentlich der Beschreibung einer Verbindung $C_{10}H_{16}O$ aus Dihydrocarveol: „Mit Nitrosochlorid vereinigt sich der Körper zu einer tiefblau gefärbten, schweren Flüssigkeit, die bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.“ Wenn Thiele und ich[2]) in unseren Publikationen nur die letzte Äußerung Wallachs zitiert haben und nicht die erste, so ist in erster Linie Herr Wallach selber daran schuld, weil er in keiner Weise an diese erinnert und uns keine Veranlassung gegeben hat, diese unserem Gedächtnisse völlig entschwundene Angabe in der Literatur aufzusuchen. Wir machen unser Versehen gern wieder gut, indem wir konstatieren, daß Herr Wallach sich vor uns mit ähnlichen Gedanken getragen und auch vor uns bei der Behandlung des gebromten Trimethyläthylens mit Stickoxyden die Bildung eines blauen Körpers beobachtet hat.

Einwirkung von Nitrosochlorid auf Hydrobromdihydrocarvon.

1-Bisnitroso-4-bromtetrahydrocarvon aus l-Dihydrocarvon.

2 g Hydrobromid des Dihydrocarvons wurden während zwei bis drei Stunden unter Eiskühlung mit einer Mischung von 1,3 g Äthylnitrit und sechs Tropfen Acetylchlorid tropfenweise versetzt. Die Reaktion, welche sich durch eine Temperatursteigerung bemerklich machte, trat nach etwa einer Stunde ein, wobei die Flüssigkeit sich grün färbte, dickflüssig wurde und schließlich unter Gasentwickelung Kristalle absetzte. Nachdem die Masse über Nacht in Eis gestanden, wurde sie mit Methylalkohol angerührt und abfiltriert. Zur Reinigung wurden die Kristalle in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Die Ausbeute betrug 15 Proz. Auf dem beschriebenen Wege wird die Substanz in verlängerten rhombischen Tafeln erhalten, die bei 131° unter Zersetzung schmelzen. Aus i-Dihydrocarvon dargestellte Substanz schmilzt bei etwa 140°.

---

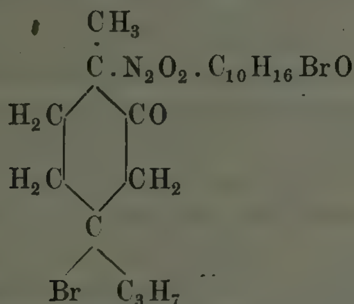
[1]) Lieb. Ann. **241**, 312. — [2]) Ber. **27**, 442.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}OBr(NO)$.
Prozente: C 45,80, H 6,11, Br 30,54.
Gef. „ „ 44,77, „ 6,35, „ 33,40, 33,71.

Da die Analyse einen zu hohen Bromgehalt anzeigte, wurde der Versuch mit dem Hydrochlorid des i-Dihydrocarvons wiederholt. Der Schmelzpunkt der in sternförmig gruppierten kleinen Nadeln kristallisierenden Substanz wurde bei 142° gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}OCl(NO)$.
Prozente: C 55,17, H 7,36, N 6,44, Cl 16,32.
Gef. „ „ 53,58, „ 7,40, „ 6,14, „ 14,55.

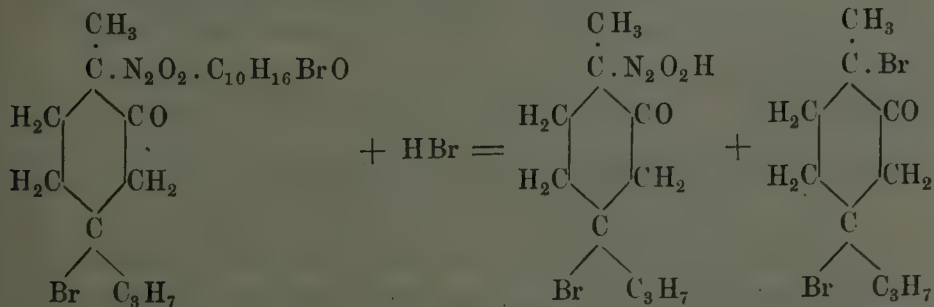
Trotz der nicht genau stimmenden Zahlen ist doch anzunehmen, daß eine Nitrosoverbindung des Hydrobromids vorliegt, welche unter Zugrundelegung der oben gemachten Annahme, daß das Brom in letzterem Körper in 4 steht, folgende Zusammensetzung besitzen muß:



In der Tat beweist auch die im folgenden beschriebene Spaltung des Körpers, daß derselbe eine tertiäre Bisnitrosoverbindung ist.

Spaltung des gebromten und gechlorten Bisnitrosotetrahydrocarvons durch Halogenwasserstoffsäuren.

Nach dem, was oben über die Spaltung der Bisnitrosoketone gesagt worden ist, muß man nämlich erwarten, daß diese Reaktion im vorliegenden Falle im folgenden Sinne verläuft:



das heißt, daß neben einer gebromten Bisnitrosylsäure ein zweifach gebromtes Tetrahydrocarvon entsteht. Dies ist nun auch wirklich der Fall, und zwar ist dieses Dibromtetrahydrocarvon identisch mit dem

von Wallach bei der Behandlung des Dihydrocarvons mit Bromwasserstoff und Brom erhaltenen Dibromid.

Die Konstitution dieser Dihalogenverbindungen ergibt sich aus dem Angeführten, indem die beiden Halogenatome nur in der Stellung 1 und 4 stehen können. Es stimmt dies vollständig mit der von Wallach beobachteten Entstehungsweise des Dibromids überein. Wallach läßt auf das Dihydrocarvon gleichzeitig Bromwasserstoff und Brom einwirken. Man kann aber mit demselben Erfolge erst das Hydrobromid darstellen und dann das Brom einwirken lassen. Der Körper ist also kein Dibromid des Dihydrocarvons, sondern ein Substitutionsprodukt des Hydrobromids des letzteren. Ein Blick auf die Formel dieses Hydrobromids genügt, um sich zu überzeugen, daß der der Ketongruppe benachbarte tertiäre Wasserstoff 1 der am leichtesten substituierbare ist. Das Dibromid von Wallach muß daher die Konstitution eines 1, 4-Dibromtetrahydrocarvons besitzen.

Die Einzelheiten dieser Versuche sind folgende:

Die Bisnitrosoverbindung des Hydrobromids des i-Dihydrocarvons wurde mit Eisessig-Bromwasserstoff über Nacht stehen gelassen, da sie sich sehr langsam löste. Infolgedessen war wohl auch nach den bei der Menthonbisnitrosylsäure gemachten Erfahrungen ein Produkt von den Eigenschaften einer Bisnitrosylsäure nicht mehr nachzuweisen, dagegen kristallisierte der in Alkalien unlösliche Teil und lieferte nach dem Aufstreichen auf Ton und Umkristallisieren aus Holzgeist große Tafeln vom Schmelzpunkt 96 bis 100°, welche identisch mit dem Wallachschen i-Dibromid sind, für das derselbe den Schmelzpunkt 96 bis 97° fand.

Die Spaltung des aus dem i-Hydrochlordihydrocarvon dargestellten Bisnitrosokörpers mittelst alkoholischer Salzsäure verlief ebenso langsam. Als nach dem Stehen über Nacht alles gelöst war, wurde der ätherische Auszug der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit Natronlauge ausgezogen, aus der beim Ansäuern eine kleine Menge einer in Nadeln kristallisierenden Substanz von den Eigenschaften einer Bisnitrosylsäure ausfiel. Die ätherische Lösung lieferte Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol annähernd rechtwinklige Tafeln vom Schmelzpunkt 66 bis 68° lieferten. Weiter unten wird gezeigt werden, daß dieser Körper das i-1, 4-Dichlortetrahydrocarvon ist.

Spaltung des Bisnitrosocarons durch Halogenwasserstoffsäure.

I. Bisnitrosocaron (aus d-Carvon) und Salzsäure.

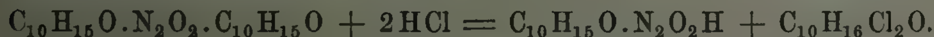
Bisnitrosocaron wurde unter Eiskühlung mit alkoholischer Salzsäure behandelt, bis alles gelöst war. Das ätherische Extrakt der mit Eis und Wasser versetzten Flüssigkeit gab an Natronlauge die gebildete und in der neunten Mitteilung beschriebene Caronbisnitrosylsäure ab,

während der Äther beim Verdunsten ein dickes Öl zurückließ, das nach einigen Tagen zu einer kristallisierten Masse erstarrte[1]). Diese wurde auf Ton gestrichen und aus Methylalkohol umkristallisiert, wobei farblose, in Alkohol leicht lösliche, spitzige Nadeln vom Schmelzpunkt 42° erhalten wurden:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}Cl_2O$.

Prozente:	C 53,81,	H 7,18,	Cl 31,84.
Gef.	„	„ 53,69,	„ 7,34,	„ 31,84.

Das so erhaltene Dichlortetrahydrocarvon ist daher nach folgender Gleichung entstanden:



$$C_{10}H_{15}O.N_2O_2.C_{10}H_{15}O + 2HCl = C_{10}H_{15}O.N_2O_2H + C_{10}H_{16}Cl_2O.$$

Es ist aktiv, da aus dem inaktiven Carvon ein gleich zusammengesetzter Körper von anderen physikalischen Eigenschaften entsteht.

II. Bisnitrosocaron (aus i-Carvon) und Salzsäure.

Das auf die gleiche Weise aus dem i-Bisnitrosocaron gewonnene Dichlortetrahydrocarvon kristallisiert aus Holzgeist in Tafeln vom Schmelzpunkt 68 bis 70°.

III. Bisnitrosocaron (aus d-Carvon) und Bromwasserstoff.

Das Bisnitrosocaron wird in analoger Weise gespalten, wenn man es mit einer frisch bereiteten Lösung von Bromwasserstoff in Alkohol oder mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt. Das aktive Dibromtetrahydrocarvon kristallisiert aus Holzgeist in Prismen vom Schmelzpunkt 68 bis 70°.

IV. Bisnitrosocaron (aus i-Carvon) und Bromwasserstoff.

Das in derselben Weise dargestellte i-Dibromtetrahydrocarvon ist in Alkohol viel schwerer löslich als das aktive und kristallisiert aus Äther in anscheinend achteckigen Tafeln vom Schmelzpunkt 98 bis 100°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}Br_2O$.

Prozente:	Br 51,28.
Gef.	„	„ 51,00.

Die aus dem Bisnitrosocaron durch Halogenwasserstoffsäuren erhaltenen Dichlor- und Dibromtetrahydrocarvone sind identisch einerseits mit den oben beschriebenen, aus dem Bisnitrosodihydrocarvonhydrochlorid und -hydrobromid erhaltenen, sowie mit den von Wallach durch gleichzeitige Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf Dihydrocarvon dargestellten Dibromiden, wie folgende Zusammenstellung zeigt. Dabei ist nur zu bemerken, daß Wallach ausschließlich Bromverbindungen untersucht hat.

---

[1]) In der neunten Mitteilung ist diese Substanz als ein nicht kristallisierendes Öl beschrieben worden.

	Aus Bisnitroso-caron Schmelzpunkt	Aus Bisnitroso-dihydrocarvon-hydrobromid u. -hydrochlorid Schmelzpunkt	Aus Dihydro-carvon nach Wallach[1]) Schmelzpunkt
a-Dichlordihydrocarvon . .	42°	—	—
i-Dichlordihydrocarvon . .	66 bis 68°	66 bis 68°	—
a Dibromdihydrocarvon . .	68 „ 70°	—	69 bis 70°
i-Dibromdihydrocarvon . .	98 „ 100°	96 bis 97°	96 „ 97°

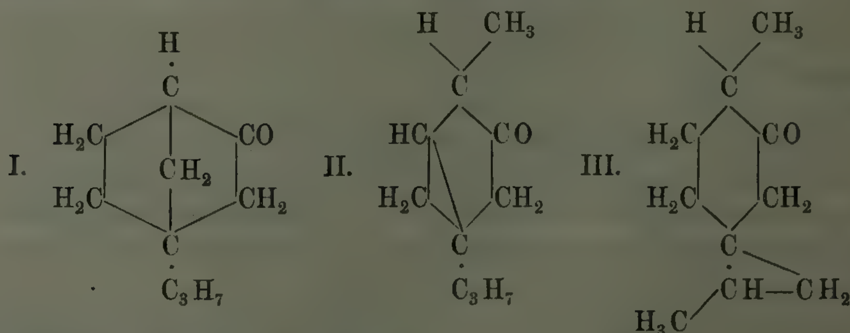
Wenn man nun auf Grund dieser Erfahrungen die Spaltung des Bisnitrosocarons durch Salzsäure betrachtet, so ergibt sich folgendes:

Da hierbei ein Dichlortetrahydrocarvon gebildet wird, müssen zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen, nämlich: 1. Aufnahme von Chlorwasserstoff unter Sprengung einer Bindung im Molekül des Carons; 2. Ersatz der Bisnitrosylgruppe durch Chlor unter gleichzeitiger Bildung einer Bisnitrosylsäure, entsprechend dem Verhalten des Bisnitrosotetrahydrocarvons.

Die Aufnahme des Chlorwasserstoffs erfolgt unzweifelhaft ebenso wie die des freien Carons. Da hierbei ein 4-Chlortetrahydrocarvon entsteht, so wird das Chloratom, welches durch Addition von Chlorwasserstoff eintritt, die Stellung 4 einnehmen.

Da ferner die Bisnitrosoverbindung dieses 4-Chlortetrahydrocarvons bei der Behandlung mit Salzsäure dasselbe 1, 4-Dichlortetrahydrocarvon liefert, wie das Bisnitrosocaron, so muß im letzteren die Bisnitrosogruppe in 1 stehen, und endlich muß daher im Caron das tertiäre Wasserstoffatom 1 vorhanden sein.

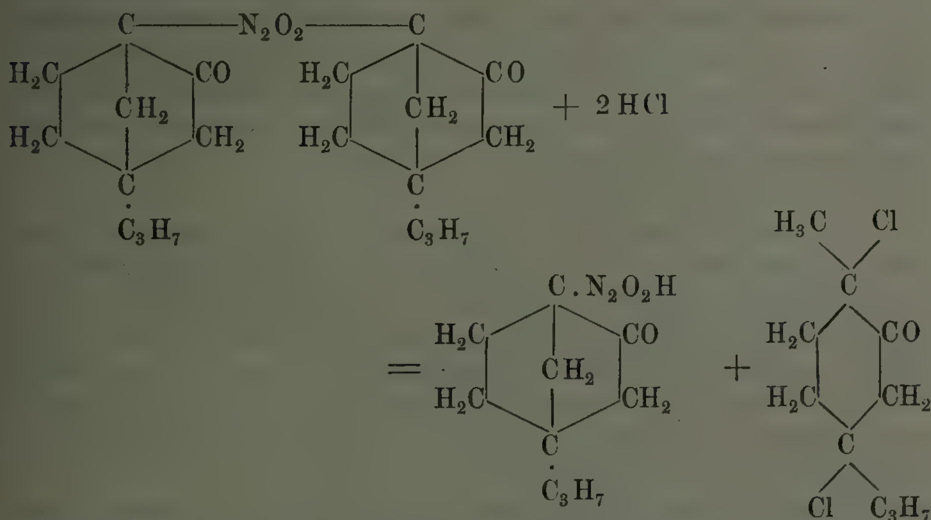
Hierdurch ist, wie man sieht, mit aller Strenge der Beweis geführt, daß die von mir zuerst aufgestellte Formel des Carons, welche eine Parabindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 annimmt, unrichtig ist, und es bleiben für das Caron, da das Vorhandensein einer doppelten Bindung wegen der großen Beständigkeit gegen Permanganat ausgeschlossen erscheint, nur folgende Formeln übrig:



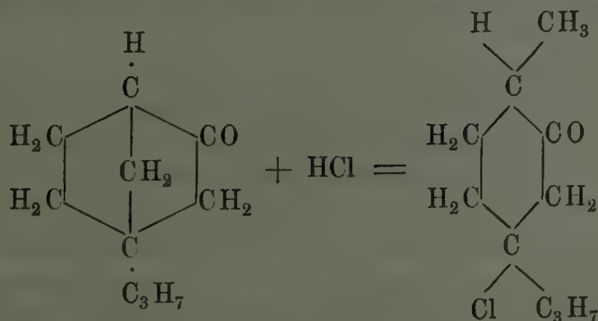
[1]) Lieb. Ann. **279**, 389; **286**, 127.

Die Formel I enthält einen Fünfring, während in II und III ein Trimethylenring vorkommt. Da es nun im höchsten Grade unwahrscheinlich ist, daß sich ein Dreiring bildet, wenn die Möglichkeit der Bildung eines Fünfringes gegeben ist, so halte ich die Formeln II und III für ausgeschlossen und stelle die Formel I als die des Carons auf. Wenn man die oben gegebene Beweisführung für die Stellung 4 des Bromatoms im Hydrobromdihydrocarvon als gelungen betrachtet, so wird man auch den Beweis der Richtigkeit der Formel I für das Caron als bindend anerkennen müssen.

Die Spaltung des Bisnitrosocarons durch Salzsäure läßt sich hiernach folgendermaßen formulieren:



während die Spaltung des Carons durch Salzsäure folgendem Bilde entspricht:

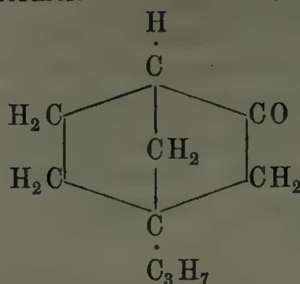


Diese unter Aufrichtung der Methylgruppe erfolgende Sprengung des Fünfringes im Caron entspricht, wie man sieht, ganz der Annahme, welche Bredt[1]) über die Bildung des Terpins aus dem Pinen gemacht hat. Sie erfolgt an dem quaternär gebundenen Kohlenstoffatom 4. Durch die quaternäre Bindung wird die sonst im Fünfring vorhandene Festigkeit aufgehoben.

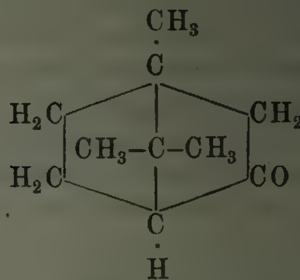
---

[1]) Ber. 26, 3056.

Vergleicht man die aufgestellte Caronformel mit der Bredtschen Campherformel:



Caron



Campher nach Bredt

so ist die Ähnlichkeit derselben in die Augen fallend, und es müssen starke Zweifel an der Richtigkeit der letzteren aufsteigen, da ein so beschaffener Körper mit Chlorwasserstoff ein 1-Chlortetrahydromenthon geben sollte, was der Campher bekanntlich nicht tut. Die Unwahrscheinlichkeit der Bredtschen Pinenformel habe ich schon in der neunten Abhandlung besprochen.

Zum Schluß dieses Abschnittes möchte ich noch einmal hervorheben, daß die von mir aufgestellte Formel des Carons mit der Richtigkeit der Annahme, daß das Bromatom in dem Hydrobromid des Dihydrocarvons die Stellung 4 einnimmt, steht und fällt. Sollte es sich bei der weiteren Untersuchung herausstellen, daß das Bromatom in 8 steht, so würden sich andere Formeln für das Caron ergeben, deren Ableitung ich der Raumersparnis wegen dem Leser überlassen möchte.

Die von mir vorgeschlagene Formel des Carons enthält an der Stelle 3 eine Methylengruppe neben der Ketongruppe. Es war daher zu erwarten, daß das Caron bei der Behandlung mit Ameisenäther und Natrium ebenso eine Oxymethylenverbindung geben würde, wie dies das Menthon nach Claisen[1]) tut.

Ich habe daher schon vor längerer Zeit mit gütiger Erlaubnis des Herrn Claisen eine Methode ausgearbeitet, um die Methylengruppe in Verbindung mit der Ketongruppe bei den Ketonen der Terpanreihe nachzuweisen, welche darin besteht, daß zuerst eine Oxymethylenverbindung dargestellt und diese dann durch Kochen mit verdünnten Alkalien nach dem Vorgange von Claisen, l. c. S. 395, wieder gespalten wird. Erst wenn auf diesem Wege das ursprüngliche Keton zurückerhalten wird, ist der Beweis für die Bildung einer Oxymethylenverbindung desselben geliefert, weil das Natrium einige dieser Ketone auch bei vorsichtigem Arbeiten sofort reduziert, wie dies z. B. bei Caron der Fall ist.

5 g Caron wurden mit 15 g Äther vermischt, 0,75 g Natriumdraht und portionenweise 4 g Amylformiat hinzugefügt, wobei sich das Natrium rasch unter Gelbfärbung der Flüssigkeit löste. Nachdem das Ganze

[1]) Lieb. Ann. **281**, 394.

zwölf Stunden gestanden, wurde es mit 25 ccm Eiswasser versetzt und die Flüssigkeit mehrmals mit Äther extrahiert. Zur Zersetzung des in der wässerigen Lösung verbliebenen Natriumsalzes der Oxymethylenverbindung, deren Entstehung bei einer Probe durch die rotviolette Färbung mit Eisenchlorid konstatiert war, wurde die Flüssigkeit einige Zeit gekocht und das abgeschiedene Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Dies verband sich mit Bisulfit, was das Caron nicht tut, und wirkte nicht auf Permanganat ein, es konnte demnach nach den bisherigen Erfahrungen nur Tetrahydrocarvon sein. Das aus der Bisulfitverbindung abgeschiedene Keton gab mit Semicarbazid eine bei 194° schmelzende Verbindung, welche sich identisch erwies mit dem Semicarbazon des aktiven Tetrahydrocarvons.

Zum Vergleich wurde aktives Tetrahydrocarvon nach der früher gegebenen Vorschrift[1]) durch Anlagerung von Jodwasserstoff an aktives Dihydrocarveolacetat, darauf folgende Reduktion, Verseifung und Oxydation dargestellt. Dasselbe gab ein Semicarbazon, das aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 194 bis 195° kristallisierte.

Da die beiden Semicarbazone vollkommen identisch waren, erfolgt also bei der Behandlung des Carons mit Natrium und Amylformiat eine Reduktion des ersteren zu Tetrahydrocarvon. Dies ist übrigens nicht auffallend, da das Caron, wie schon früher konstatiert worden ist, von Natrium mit größter Leichtigkeit zu Tetrahydrocarveol reduziert wird. Es gelang diese Reduktion am besten in feuchter ätherischer Lösung. Das Carveol wurde wie gewöhnlich mit Chromsäuremischung oxydiert, das Keton durch die Bisulfitverbindung gereinigt und auf Semicarbazon verarbeitet. Dasselbe schmolz bei 194 bis 196° und war ebenfalls vollständig identisch mit den beiden oben beschriebenen.

Wallach[2]) hat für das Semicarbazon des Tetrahydrocarvons den Schmelzpunkt 174° angegeben. Sein Tetrahydrocarvon war aber inaktives, da er es aus dem inaktiven Carvenon bereitet hat. In der Tat wurde bei Wiederholung des Wallachschen Versuches mit inaktivem Tetrahydrocarvon ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 172 bis 174° erhalten.

Die Eigenschaften dieser Semicarbazone des Tetrahydrocarvons sind folgende:

Aktives:	Schmelzpunkt 194 bis 195°	Prismen oder Nadeln
Inaktives:	„ 174°	Rechtwinklige Tafeln

Wenn daher Wallach[3]) aus dem Umstande, daß das Carvon mit Natrium und Amylformiat eine Oxymethylenverbindung liefert, den Schluß zieht, daß das Carvon diese Gruppe enthält, so ist nach dem eben Gesagten dieser Schluß erst dann beweiskräftig, wenn nachgewiesen ist, daß die erhaltene Oxymethylenverbindung wirklich dem Carvon und nicht etwa dem Dihydrocarvon angehört. Herr Wallach

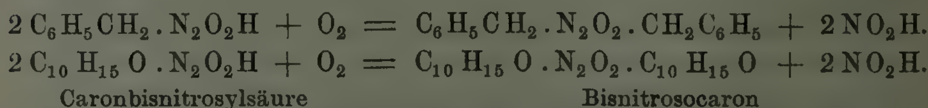
[1]) Ber. 26, 822. — [2]) Lieb. Ann. 286, 107. — [3]) Ber. 28, 32.

verzichtet in der zitierten Abhandlung auf eine Besprechung seiner Versuche über die Oxymethylenverbindung des Dihydrocarvons zu meinen Gunsten, weil in einem übrigens anonymen und ohne mein Wissen und gegen meinen Willen veröffentlichten Referat in der Chemikerzeitung über einen von mir gehaltenen Vortrag erwähnt ist, daß ich eine Oxymethylenverbindung des Dihydrocarvons dargestellt habe. Ich bitte nun Herrn Wallach, diesen Verzicht nicht aufrecht zu erhalten und seine Versuche zu publizieren, da die Untersuchung der Oxymethylenverbindungen bei der von mir befolgten Methode nicht nötig und daher auch gar nicht von mir beabsichtigt war. Ich behalte mir nur vor, vorkommendenfalls ein Keton in der angegebenen Weise zu prüfen.

Nachträgliche Bemerkungen zu der neunten Abhandlung.

In der neunten Mitteilung habe ich unter dem Namen Bisnitroson des Carons eine Substanz beschrieben[1]), welche durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf Caronbisnitrosylsäure erhalten wird, und von der ich sagte, die Analyse stimme ungefähr auf die Formel $C_{20}H_{32}N_2O_4$, die Substanz sei aber noch zu wenig untersucht worden, um mehr über die Konstitution derselben zu sagen. Die Untersuchung des chemischen Verhaltens hat nun zu dem Resultat geführt, daß das vermeintliche Bisnitroson nur ein unreines Bisnitrosocaron ist, da es alle Reaktionen dieses letzteren Körpers zeigt, dem die um zwei Atome Wasserstoff ärmere Formel $C_{20}H_{30}N_2O_4$ zukommt.

Der Name Bisnitroson des Carons ist daher zu streichen, und die Einwirkung des unterchlorigsauren Natrons auf die Caronbisnitrosylsäure verläuft so, daß dabei das Bisnitrosocaron zurückgebildet wird. Es entspricht dies durchaus der Beobachtung von Behrend und König[2]), welche fanden, daß das Nitroso-β-benzylhydroxylamin durch Oxydation in Bisnitrosylbenzyl verwandelt wird. Wenn man annimmt, daß dabei salpetrige Säure gebildet wird, lassen sich diese Umsetzungen folgendermaßen formulieren:



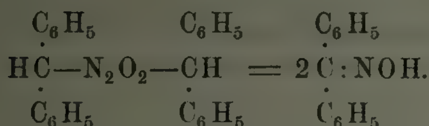
$$2\,C_6H_5CH_2.N_2O_2H + O_2 = C_6H_5CH_2.N_2O_2.CH_2C_6H_5 + 2\,NO_2H.$$
$$2\,C_{10}H_{15}O.N_2O_2H + O_2 = C_{10}H_{15}O.N_2O_2.C_{10}H_{15}O + 2\,NO_2H.$$

Caronbisnitrosylsäure Bisnitrosocaron

Ferner habe ich in der neunten Mitteilung übersehen, daß Behrend und Platner[3]) schon eine sekundäre Bisnitrosylverbindung dargestellt haben, nämlich das Bisnitrosylbenzhydryl, dessen Eigenschaften im übrigen das von mir Gesagte vollständig bestätigen. Der Körper bricht nach diesen Autoren bei der Behandlung mit Alkalien in zwei Stücke und zwar in 2 Mol. Benzophenonoxim entzwei:

---

[1]) Ber. 28, 645. — [2]) Lieb. Ann. 263, 221. — [3]) Lieb. Ann. 278, 359.



Dann habe ich noch mein Bedauern auszudrücken, daß ich in der neunten Mitteilung die Notiz von Herrn Kremers[1]) übersehen habe, welcher beobachtet hat, daß das Nitrosopinen sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Hydroxylamin und ein Öl spaltet. Er hat dieses Öl nicht genauer untersucht und hält es für ein Keton, während es, wie ich l. c. gezeigt habe, reines Carvacrol ist[2]).

Schließlich spreche ich Herrn K. Öhler in Offenbach, welcher mich durch Herstellung von Material in der liebenswürdigsten Weise unterstützt hat, meinen verbindlichsten Dank aus, und ebenso Herrn Dr. Villiger, der mir mit Rat und Tat in gewohnter Weise hilfreich zur Seite gestanden hat.

---

228. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Zwölfte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 28, 2289 [1895].)

Mit Fritz Blau: Über Derivate des $\Delta^{4(8)}$-Terpenols.

Das $\Delta^{4(8)}$-Terpenol gehört zu den wenigen Gliedern der Terpenreihe, deren Konstitution in diesem Augenblick als vollständig festgestellt betrachtet werden kann. Das Interesse, welches demselben aus diesem Grunde zukommt, dürfte noch vermehrt werden durch die im folgenden beschriebene Reduktion eines wahren Nitrosoderivates zu einer Hydroxylaminverbindung, welche in ähnlicher Weise zu verlaufen scheint, wie die von Bamberger und Wohl beobachtete Reduktion des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin.

In der fünften Mitteilung ist angegeben worden, daß sich beim Auflösen des blauen Nitrosochlorids des $\Delta^{4(8)}$-Terpenolacetats in Eisessig-Bromwasserstoff zunächst eine braune Färbung der Flüssigkeit und dann nach kurzer Zeit eine Ausscheidung von farblosen Kristallen einstellt, die sich mit Leichtigkeit in Wasser lösen. Die Untersuchung dieser Kristalle hat ergeben, daß sie aller Wahrscheinlichkeit nach das bromwasserstoffsaure Salz einer β-Hydroxylaminverbindung sind, welche durch Reduktion der Nitrosogruppe durch Bromwasserstoff entsteht. Da gleichzeitig eine Vertretung der Acetatgruppe durch Brom erfolgt, so besitzt der Körper die komplizierte Zusammensetzung eines bromwasserstoffsauren Chlor-brom-hydroxylaminterpans. Um den Schwierigkeiten, welche die analytische Untersuchung eines gleichzeitig Chlor

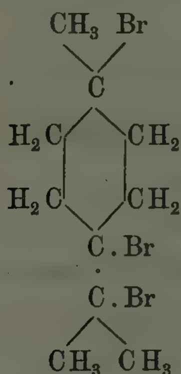
---

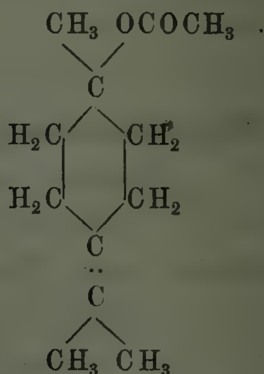
[1]) Amer. chem. journ. 16, 404. — [2]) Vgl. darüber auch Wallach, Ber. 28, 1313.

und Brom enthaltenden Körpers darbietet, aus dem Wege zu gehen, wurde bei der Wiederaufnahme der Untersuchung das dem Nitrosochlorid entsprechende Nitrosobromid angewendet und ferner zum Nachweis, daß die Acetatgruppe durch Brom ersetzt wird, zunächst das dem Acetat des Terpenols entsprechende Bromid, das 1-Brom-$\Delta^{4(8)}$-terpen, dargestellt. Es gelang so, die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf das Nitrosobromid des Acetats in zwei gesonderte Reaktionen zu zerlegen.

1-Brom-$\Delta^{4(8)}$-terpen.

Das Wallachsche Tribromid, welches durch Behandlung des Dipentendihydrobromids mit Brom erhalten wird, liefert bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub nach der fünften Mitteilung das Acetat des $\Delta^{4(8)}$-Terpenols.





Um das 1-Brom-$\Delta^{4(8)}$-terpen zu erhalten, handelt es sich darum, den Ersatz des in 1 befindlichen Bromatoms durch die Acetatgruppe zu verhindern. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung des Zinkstaubs anstatt in Eisessig in alkoholisch-ätherischer Lösung vorgenommen. Auf diesem Wege wurde das Ziel erreicht, wenn auch mit Mühe, da bei überschüssigem Zinkstaub unter Bromwasserstoffabspaltung Terpinolen gebildet wird, während bei zu vorsichtigem Zusatz Tribromid unzersetzt bleibt, welches wegen seiner Löslichkeit in dem entstandenen Monobromterpen nachher nur unvollständig entfernt werden kann. Die beste Ausbeute wurde auf folgendem Wege erhalten:

20 g fein gepulvertes Tribromid werden mit 100 ccm trockenem Äther und 20 ccm Alkohol versetzt, hierauf wird die zwei Bromatomen äquivalente Menge eines möglichst oxydfreien Zinkstaubes von bekanntem Gehalt zugefügt, und nun unter fortwährendem Umschütteln und starker Abkühlung ein Strom von Bromwasserstoffgas auf die Oberfläche geleitet, bis alles Zink verbraucht ist. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat beim Verdunsten im Vakuum eine Kristallmasse, die durch vorsichtiges Behandeln mit Methylalkohol auf einem Tonteller bei möglichst niedriger Temperatur vom anhaftenden Öl befreit werden kann.

Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol kann das Monobromterpen von dem größten Teil des beigemengten schwer löslichen Tribromids getrennt werden und wird so in Form von derben, anscheinend rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 34 bis 35° erhalten. In Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

Bei längerem Aufbewahren wird es flüssig. Die Analyse ergab einen etwas zu hohen Bromgehalt, wohl wegen der Beimengung von etwas Tribromid.

Für die Formel $C_{10}H_{17}Br$.

Analyse: Ber. Prozente: Br 36,87.
Gef. „ „ 38,59.

Versuche, aus dem Bromterpen das $\Delta^{4(8)}$-Terpen $C_{10}H_{18}$ darzustellen, führten leider nicht zum Ziel, da es nicht gelang, ein kristallisierendes Derivat zu erhalten.

Das Bromterpen addiert Bromwasserstoff und liefert eine mit Öl durchtränkte Kristallmasse. Letztere zeigte den Schmelzpunkt 60 bis 62° und bestand aus Dipentendihydrobromid. Brom wirkt sofort auf die ätherische Lösung und regeneriert das Tribromid in reichlicher Ausbeute. Mit Nitrosochlorid und -bromid liefert es blaue Verbindungen.

Nitrosobromid des $\Delta^{4(8)}$-Bromterpens.

Behandelt man das Bromterpen in alkoholischer Lösung in der weiter unten genauer beschriebenen Weise mit Natriumnitrit und Bromwasserstoff, so erhält man eine mit Öl durchtränkte blaue Kristallmasse. Letztere schmolz nach dem Waschen mit wenig Alkohol bei 44°. Analysenrein konnte die Substanz wegen des Gehalts an Tribromid nicht erhalten werden. Für den beabsichtigten Zweck war dies indessen ohne Bedeutung, da es nur darauf ankam, nachzuweisen, daß dieser Körper mit Bromwasserstoff dieselbe Substanz liefert wie das entsprechende Acetat. Als dieses konstatiert war, wurde zu den weiteren Versuchen das viel leichter und im Zustande völliger Reinheit darstellbare Nitrosobromid des Acetats verwendet.

Nitrosobromid des $\Delta^{4(8)}$-Terpenolacetats.

2 g Terpenolacetat werden in 20 ccm Alkohol gelöst, und nach Zusatz einer konzentrierten wässerigen Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in einem Kältegemisch unter Umschütteln tropfenweise mit 2 bis 3 ccm einer wässerigen Bromwasserstoffsäure von 70 Proz. versetzt. Nach dem nicht ganz vollständigen Ausfällen mit Eis scheidet sich die Substanz in blauen Nadeln aus, die von einer geringen Menge anhaftenden Öles durch vorsichtiges Waschen mit 50 proz. Alkohol befreit werden können. Das Nitrosobromid gleicht ganz dem Nitrosochlorid und besitzt auch denselben Schmelzpunkt 81 bis 82°, scheint aber weniger haltbar zu sein.

Da in der fünften Mitteilung keine Analyse des Nitrosochlorids aufgeführt worden ist, folgt hier eine solche.

Das Nitrosochlorid des Terpenolacetats besitzt die Zusammensetzung: $C_{12}H_{20}O_3NOCl$.

Analyse: Ber. Prozente: C 55,07, H 7,65.
Gef. „ „ 55,00, „ 7,55.

Das Nitrosobromid $C_{12}H_{20}O_3NBr$ ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. Prozente: Br 26,14.
Gef. „ „ 25,74.

Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die blauen Halogennitrosoverbindungen.

Eisessig-Chlorwasserstoff wirkt auch bei längerem Stehen nicht auf die blauen Verbindungen ein. Eisessig-Bromwasserstoff löst dieselben dagegen mit brauner Farbe, während auf Wasserzusatz wieder eine grünlich-blaue Substanz ausgeschieden wird. Läßt man einige Zeit stehen, so scheiden sich die schon erwähnten farblosen Kristalle aus. Dieses Verhalten ließ vermuten, daß die braune Färbung von freiem Brom herrührt, welches nachteilig auf den Verlauf der Reaktion einwirken mußte. Um dieses freie Brom zu beseitigen, wurde roter Phosphor hinzugefügt und folgendermaßen verfahren:

Bromterpennitrosobromid wird unter Zusatz von rotem Phosphor mit Eisessigbromwasserstoff verrührt und darauf mit Bromwasserstoff gesättigt, während die Temperatur in einem Kältegemisch möglichst niedrig gehalten wird. Der dicke Kristallbrei wird mit trockenem Äther verdünnt, abgesaugt und zur Trennung vom roten Phosphor in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und schließlich durch Zusatz von viel trockenem Äther ausgefällt. Die Substanz wird so in Form von dünnen, quadratischen Blättchen erhalten, die bei 182 bis 184^0 schmelzen und sich leicht in Wasser lösen. Aus dieser Lösung kann die Substanz aber nicht zurückgewonnen werden, da nach dem Verdunsten ein Sirup zurückbleibt. Beim Aufbewahren verliert die trockene Substanz ihre Wasserlöslichkeit, ohne sich äußerlich zu verändern; worauf diese Veränderung beruht, ist nicht aufgeklärt, bei der Analyse wird nur eine Abnahme des Wasserstoffgehalts beobachtet.

Das Nitrosobromid des Terpenolacetats liefert bei der Behandlung mit Eisessigbromwasserstoff und rotem Phosphor ein identisches Produkt, woraus, wie schon oben bemerkt worden, hervorgeht, daß die Acetatgruppe durch Brom ersetzt wird. Die Veränderung, welche die Nitrosogruppe erleidet, ist offenbar einer Reduktion durch Bromwasserstoff unter Bildung von freiem Brom zuzuschreiben, was durch die ähnliche Wirkung von Jodwasserstoff bestätigt wird, während andererseits die Nichtwirkung des Chlorwasserstoffs dadurch ebenfalls ihre Erklärung findet.

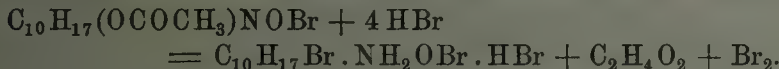
Die Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_{20}NOBr_3$:

Analyse:	Ber.	Prozente:	C 29,27,	H 4,88,	Br 58,54,
	Gef. I.	„	„ 29,21,	„ 4,65,	„ 58,47.
	II.	„	„ 28,83,	„ 4,91,	„ 58,01.
	III.	„	„ 29,36,	„ 5,05.	

Hieraus ergeben sich folgende Gleichungen für die Bildung der Substanz aus dem Bromterpennitrosobromid und dem Terpenolacetatnitrosobromid:

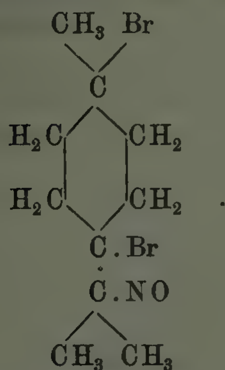


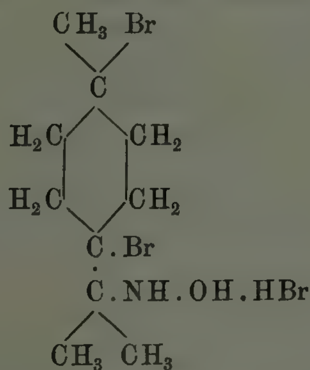
$$C_{10}H_{17}Br.NOBr + 3\,HBr = C_{10}H_{17}Br.NH_2OBr.HBr + Br_2.$$



$$C_{10}H_{17}(OCOCH_3)NOBr + 4\,HBr = C_{10}H_{17}Br.NH_2OBr.HBr + C_2H_4O_2 + Br_2.$$

Was die Konstitution dieser Verbindung betrifft, so liegt die Annahme nahe, daß durch die Reduktion der Nitrosogruppe die Hydroxylamingruppe NH.OH entstanden ist, deren bromwasserstoffsaures Salz hier vorläge. Damit stimmt das Verhalten der Substanz gegen Silbersalze und Fehlingsche Lösung überein, welche durch dieselbe reduziert werden. Der Zusammenhang der Substanz $C_{10}H_{20}NOBr_3$ mit dem Nitrosobromid des Bromterpens würde danach durch folgende Formeln ausgedrückt werden:





wobei unentschieden bleibt, welchen von den beiden Plätzen 4 und 8 das Bromatom resp. die Nitrosogruppe einnehmen.

Die Untersuchung der Frage, ob in der Substanz wirklich das bromwasserstoffsaure Salz einer β-Hydroxylaminverbindung vorliegt, erscheint im ersten Augenblick leichter als sie wirklich ist, weil bei der Wegnahme eines Bromwasserstoffs gleich ein zweiter mit abgespalten wird.



Base $C_{10}H_{18}NOBr$.

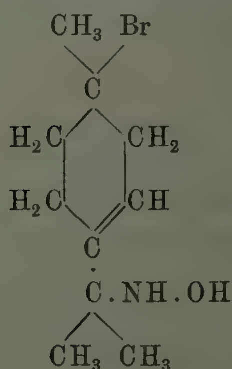
Versetzt man die frisch bereitete wässerige Lösung des Körpers $C_{10}H_{20}ONBr_3$ vorsichtig mit Kali oder Ammoniak, so scheidet sich nach vorübergehender Grünfärbung ein harziger Niederschlag ab, der durch Behandeln mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Alkohol kristallinisch wird.

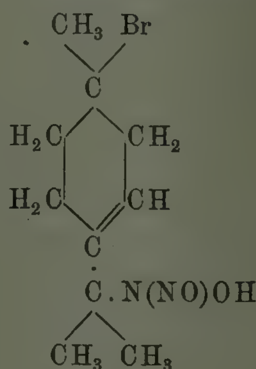
Zur Darstellung der Base wurde 1 g des Körpers mit 1 ccm Alkohol verrieben und unter tropfenweisem Zusatz von wässerigem Ammoniak umgerührt. Die sofort oder auf Zusatz von wenig Wasser sich ausscheidende Base wird darauf mit möglichst wenig Wasser gewaschen, in der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, wobei sie sich in undeutlichen Kristallen abscheidet, welche bei 100 bis 102° schmelzen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{18}NOBr$.

Analyse:	Ber. Prozente:	C 48,39,	H 7,26,	N 5,65,	Br 32,26.
	Gef. „	„ 48,32,	„ 6,92,	„ 6,01,	„ 31,95.

Die Base reduziert Silberlösung und Fehlingsche Lösung und wird im Gegensatz zu der ursprünglichen Verbindung in alkoholischer Lösung nicht blau gefärbt.

Aus dem Verhalten der im folgenden beschriebenen Verbindung $C_{10}H_{20}ONClBr_2$ geht hervor, daß bei der Bildung der Base dasjenige Halogenatom entfernt wird, welches in Form von Nitrosylchlorid oder -bromid eingetreten ist. Wir sind indessen nicht imstande, etwas Genaueres über die Konstitution derselben mitzuteilen und lassen es dahingestellt, ob das austretende Halogenatom den Wasserstoff aus der Hydroxylamin- oder aus einer Kohlenwasserstoffgruppe entnimmt. Für letzteres spricht der Umstand, daß salpetrige Säure in ähnlicher Weise auf die Base einwirkt wie auf die bekannten β-Hydroxylaminderivate. Unter diesem Vorbehalt formulieren wir nur, um den Gedanken einen Anhaltspunkt zu gewähren, die Base und ihre Nitrosoverbindung wie folgt:





Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Base.

Eine Lösung der Base in ganz verdünnter Schwefelsäure gibt mit Natriumnitritlösung einen kristallinischen Niederschlag von nadelförmigen Aggregaten, die aus sägeförmig aneinandergereihten rhombischen Tafeln bestehen und den Schmelzpunkt 138 bis 139° besitzen. Beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird der Körper in Tafeln oder Nadeln erhalten. Er ist in Wasser und Äther schwierig, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Kalte Kalilauge nimmt ihn nicht auf, beim Erwärmen damit tritt Zersetzung unter Gelbfärbung der Flüssigkeit ein. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{17}BrN_2O_2$:

Ber. Prozente:	C 43,32,	H 6,14,	N 10,10.
Gef. „	„ 43,68,	„ 6,04,	„ 9,73.

Diese charakteristische und leicht erkennbare Verbindung bildet sich in gleicher Weise aus dem

1. Nitrosobromid des Bromterpens,
2. Nitrosobromid des Terpenolacetats,
3. Nitrosochlorid des Terpenolacetats,

wodurch das oben Gesagte eine genügende Bestätigung findet.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Nitrosochlorid des Terpenolacetats.

Bei dieser Reaktion bildet sich die schon in der fünften Mitteilung flüchtig erwähnte chlor- und bromhaltige Substanz $C_{10}H_{20}NOClBr_2$. Die Darstellung derselben geschieht in derselben Weise wie bei Anwendung der Nitrosobromide. Sie bildet beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther atlasglänzende, sehr dünne, fast rechtwinklige Tafeln, welche bei 179 bis 180° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{20}NOClBr_2$:

Ber. Prozente:	C 32,83,	H 5,47,	AgCl + AgBr 142,1.
Gef. „	„ 32,65,	„ 5,04,	„ 140,3.

Behandelt man die Substanz mit Alkalien, so bildet sich die oben erwähnte Base vom Schmelzpunkt 102°, welche mit salpetriger Säure die Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 138 bis 139° liefert. Bei der ersteren Reaktion wird daher das Chlor herausgenommen, wodurch sich auch erklärt, daß die Bildung der Base weniger glatt verläuft als bei der Bromverbindung.

Rückbildung des Nitrosobromids aus der Hydroxylaminverbindung.

Während Bromwasserstoff das Nitrosobromid des Bromterpens zu dem bromwasserstoffsauren Salz der Hydroxylaminverbindung des Dibromterpans unter Bildung von freiem Brom reduziert, so wandelt umgekehrt freies Brom die Hydroxylaminverbindung wieder in das ursprüngliche Nitrosoderivat um. Versetzt man die alkoholische Lösung des Salzes vorsichtig mit Brom, so färbt sich die Flüssigkeit tief blau, und es scheidet sich auf Wasserzusatz eine blaue, halbweiche Kristallmasse des Nitrosobromids aus. Dies erklärt übrigens auch, weshalb die braune Lösung des Nitrosobromids in Eisessig-Bromwasserstoff mit Wasser eine grünblaue Fällung gibt, das entstandene freie Brom führt nämlich das Reduktionsprodukt in die ursprüngliche blaue Nitrosoverbindung zurück.

Die Bildung der Hydroxylaminverbindung aus dem Nitrosokörper ist daher eine umkehrbare Reaktion und entspricht ganz den Beobachtungen, welche Bamberger und Wohl über das Phenylhydroxylamin gemacht haben.

Nitrobenzol gibt durch Reduktion

Phenylhydroxylamin,

Phenylhydroxylamin gibt durch Oxydation Nitrosobenzol.

Trioxyterpan (Terpan-1, 4, 8-triol).

Das $\Delta^{4(8)}$-Terpenol liefert bei der Behandlung mit Permanganat nach der Methode von Wagner mit großer Leichtigkeit ein Trioxyterpan, welches mit dem von Wallach aus dem festen Terpenol von Schimmel gewonnenen isomer ist. Der hohe Schmelzpunkt des Terpenols machte es notwendig, dasselbe in ätherischer Lösung zu oxydieren.

Eine Lösung von 25 g Terpenol in 200 ccm Äther wurde auf Eis gegossen, welches sich in einer ziemlich großen Flasche befand, und langsam unter Umschütteln und Erneuerung des Eises das Anderthalbfache der erforderlichen Menge einer 4 proz. Permanganatlösung hinzugefügt. Der nach dem Sättigen mit Kohlensäure, Abfiltrieren, Eindampfen und Extrahieren mit Alkohol erhaltene Sirup wurde durch entsprechendes Behandeln mit Kalk von den Säuren befreit, die Lösung mit Soda entkalkt, eingedampft und wieder mit Alkohol extrahiert. Nach dem Verjagen des letzteren kristallisierte auf Zusatz von Wasser und Verdunsten eine reichliche Menge des Trioxyterpans aus. Behandelt man die dicke Mutterlauge noch einmal mit Permanganat bis zum Stehenbleiben der Farbe, so kann eine Ausbeute von 70 Proz. erzielt werden.

Das Trioxyterpan kristallisiert leicht aus der wässerigen Lösung in Nadeln mit Endflächen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther schwer löslich sind.

Die Kristalle enthalten ein Molekül Kristallwasser und schmelzen bei 95 bis 96°. Im Vakuum verlieren sie bei 50 bis 60° das Wasser und schmelzen dann bei 110 bis 112°. Die Substanz siedet bei 20 mm Druck bei circa 200° fast ohne Zersetzung.

Die Analyse der wasserhaltigen Kristalle führt zu der Formel $C_{10}H_{20}O_3 + H_2O$.

Ber. Prozente:	C 58,25,	H 10,68,
Gef. „	„ 58,25,	„ 10,58.

Daß der vorliegende Körper wirklich das 1, 4, 8-Trioxyterpan ist, geht aus dem Verhalten gegen Bromwasserstoff hervor. Läßt man ihn über Nacht mit Eisessig-Bromwasserstoff stehen, so scheidet sich eine reichliche Menge von Kristallen aus, die durch den Schmelzpunkt 110 bis 111°, durch die Überführung in das $\Delta^{4(8)}$-Terpenolacetat und das

blaue Nitrosochlorid als identisch mit dem Wallachschen Tribromid erkannt wurden. Eisessig-Chlorwasserstoff lieferte nur ein Öl, Eisessig-Jodwasserstoff dagegen Kristalle.

Kocht man das Trioxyterpan mit verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich neben ungesättigten sauerstoffhaltigen Produkten ein gegen Permanganat beständiger Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 175⁰, der wohl unzweifelhaft Cymol ist. Es ist dies ein neuer Beweis dafür, wie weitgehende Umlagerungen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in dieser Körpergruppe veranlaßt werden.

Dipententetrabromid aus Dipentendihydrobromid.

Bei der Darstellung größerer Mengen des Wallachschen Tribromids wurde als Nebenprodukt in nicht unbeträchtlicher Quantität ein Bromid vom Schmelzpunkt 127 bis 128⁰ gewonnen, welches die größte Ähnlichkeit mit dem Dipententetrabromid besaß.

Die Brombestimmung zeigte auch, daß ein Tetrabromid vorlag:

Ber. Prozente: Br 70,18.
Gef. „ „ 70,31.

Für die Beantwortung der Frage, ob das eine Bromatom im Dipentendihydrobromid in 4 oder in 8 steht, liefert diese Beobachtung indessen kein neues Material, da in beiden Fällen die Bildung des Dipententetrabromids gleich gut zu erklären ist.

---

229. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

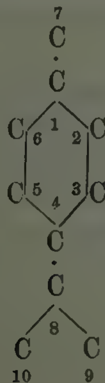
Dreizehnte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 29. 3 [1896].)

Über Caron und Pinen.

Theoretischer Teil.

Zum leichteren Verständnis der folgenden Auseinandersetzungen schicke ich denselben eine Formel des Hexahydrocymols (Terpans) voran, bei welcher die von mir stets gebrauchte Numerierung der Kohlenstoffatome angegeben ist:



Einer der größten Fortschritte auf dem Gebiete der Terpenchemie besteht in der Erkenntnis, daß das Hydroxyl im Terpineol nicht in 4, sondern in 8 steht. Dieselbe ist eine Frucht der Arbeiten von Wallach und G. Wagner, es gebührt aber G. Wagner das Verdienst, in einer am 22. Juni 1894 eingelaufenen Arbeit [1]) diesen Satz zuerst mit Bestimmtheit ausgesprochen zu haben. G. Wagner hat sodann in dieser und einer nachfolgenden Arbeit [2]), sowie in einer in russischer Sprache geschriebenen Abhandlung [3]), in der ich leider nur die Formeln und die Namen lesen kann, die Konsequenzen daraus gezogen. Zunächst zeigte er, daß im Limonen die Doppelbindung in der Stellung 8, 9 befindlich sein muß, weil nach meinen Untersuchungen die Stellung 4, 8, welche sonst auch noch möglich wäre, dem Terpinolen zukommt, und leitete ferner von demselben Gesichtspunkte aus neue Formeln für das Carvon, Dihydrocarvon, Caron und Pinen ab. Tiemann und Semmler haben darauf vor kurzem in einer Reihe von Abhandlungen den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Wagnerschen Formeln in betreff des Terpineols, Terpins, Limonens, Carvons und Dihydrocarvons beigebracht, fanden aber die Pinenformel desselben nicht in Übereinstimmung mit ihren Experimentaluntersuchungen.

Ich werde nun im folgenden zeigen, daß sich das Pinen im Gegensatz zu den Versuchen der genannten Forscher bei der Oxydation genau so verhält, wie man es nach der Wagnerschen Formel erwarten sollte, und ferner, daß auch das Caron in seinem Verhalten am besten mit der von diesem Autor aufgestellten Formel übereinstimmt. Es gebührt daher Herrn G. Wagner meiner Ansicht nach das Verdienst, zuerst richtige Formeln für die Glieder der Terpen- und Pinengruppe aufgestellt zu haben, wenn auch das hierfür notwendige Material größtenteils von anderen Händen herbeigeschafft worden ist.

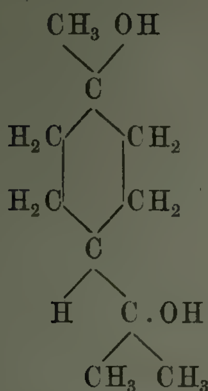
Aus der neuen Theorie ergibt sich, daß beinahe alle von mir aufgestellten Formeln unrichtig sind, mit Ausnahme der der Terpinolengruppe. Ferner wird, wie schon G. Wagner [4]) bemerkt hat, meine Behauptung, die Aktivität des Limonens stimme nicht mit der van 't Hoffschen Regel überein, hinfällig. Dagegen bleibt die Theorie der cis-trans-Isomerie für das Terpin und verwandte Substanzen bestehen.

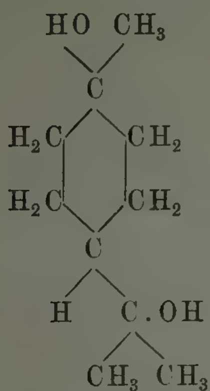
Zunächst ist nämlich das Hexahydrocymol selbst und alle gesättigten Derivate desselben dieser Isomerie fähig, und zweitens sind bei der Vertretung des in 1 befindlichen Hydroxyls durch ein Halogenatom oder umgekehrt alle Bedingungen erfüllt, welche ich für den Übergang der cis- in die trans-Modifikation und umgekehrt als erforderlich hingestellt habe, nämlich, daß an demjenigen Kohlenstoffatom des Ringes, welches die eine Seitenkette trägt, eine Substitution stattfindet. In der Abhandlung über die Hydroterephtalsäuren [5]) heißt es: „Ferner wird

[1]) Ber. **27**, 1652. — [2]) Ber. **27**, 2270. — [3]) Warschau, 1894. — [4]) Ber. **27**, 1653. — [5]) Lieb. Ann. **245**, 134.

durch eine jede Substitution, welche an einem solchen Kohlenstoffatom vorgenommen wird, die eine Form in die andere übergeführt, immer aber nur zum Teil."

Die Formeln des cis- und des trans-Terpins gestalten sich jetzt folgendermaßen:





Der einzige Unterschied zwischen der älteren und der neueren Theorie ist der, daß bei dieser nur die Methylgruppe, bei jener dagegen beide Seitenketten beweglich erscheinen.

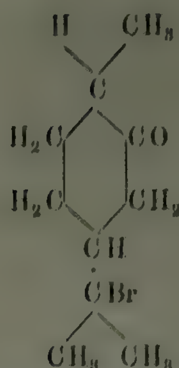
Verhältnis des Carons zum Pinen.

Das Pinen enthält, wie die Addition von Nitrosochlorid zeigt, eine Doppelbindung und ferner einen sprengbaren Ring, wie aus der Bildung des Dipentendihydrochlorids hervorgeht. Da nun das Caron einen ähnlichen sprengbaren Ring, aber keine Doppelbindung enthält, habe ich zunächst die Vorgänge bei der Sprengung des Ringes im Caron eingehender untersucht, um dadurch Anhaltspunkte für das Studium des Pinens zu gewinnen.

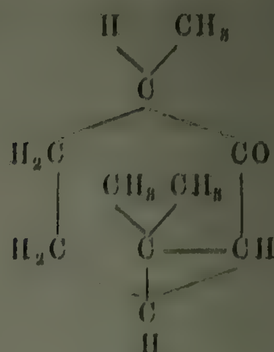
Öffnung und Schließung des Ringes in der Carongruppe.

Das Caron entsteht durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Hydrobromdihydrocarvon. Wenn das Brom in letzterem die Stellung 8 einnimmt, so erscheint es am wahrscheinlichsten, daß dabei ein Trimethylenring gebildet wird, weil nach den Beobachtungen von Claisen und anderen das der Ketongruppe zunächstliegende Kohlenstoffatom der Kohlenstoffkondensation am leichtesten zugänglich ist, und weil der in 1 befindliche, der Ketongruppe benachbarte, tertiäre Wasserstoff im Caron unverändert enthalten ist. Demnach muß die Bildung des Carons nach dem Vorgange von G. Wagner[1]) folgendermaßen formuliert werden:

[1]) Russische Abhandlung S. 39.



Hydrobromdihydrocarvon

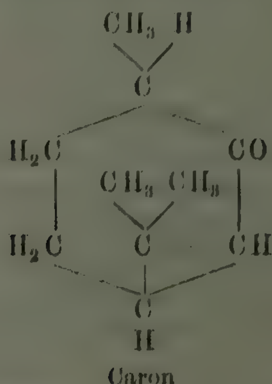


Caron

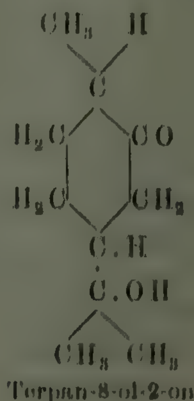
Ich habe diese Formel auch schon aufgestellt[1]), aber eine andere vorgezogen und dabei gesagt: „Wenn man die oben gegebene Beweisführung für die Stellung 4 des Bromatoms im Hydrobromdihydrocarvon als gelungen betrachtet, so wird man auch den Beweis der Richtigkeit dieser Formel für das Caron als bindend betrachten müssen." Ferner: „Wenn man von der doppelten Bindung $\Delta^{8(9)}$ absieht, welche bisher in diesem Gebiete noch nicht nachgewiesen werden konnte." Seitdem Tiemann und Semmler für das Dihydrocarvon diesen Nachweis geführt haben, ist meine Beweisführung selbstverständlich hinfällig geworden.

Sprengung des Trimethylenringes im Caron durch Aufnahme von Wasser.

Bromwasserstoff addiert sich mit Leichtigkeit zu Caron und gibt das Hydrobromdihydrocarvon[2]), die Muttersubstanz des Carons, so daß hierbei also die einfache Bindung zwischen dem dritten und achten Kohlenstoffatom gelöst wird. In entsprechender Weise wirkt verdünnte Schwefelsäure in der Kälte unter Addition von Wasser und Bildung von einem Oxytetrahydrocarvon:



Caron

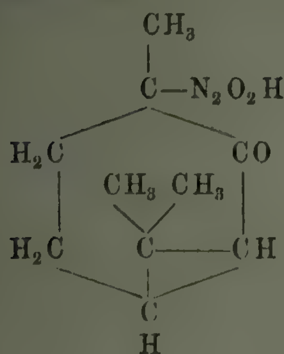


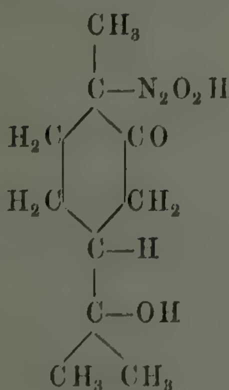
Terpan-8-ol-2-on

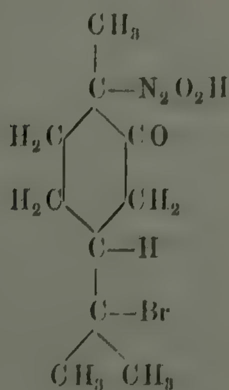
[1]) Ber. 28, 1598. — [2]) Ber. 27, 1920.

Die Bisnitrosoverbindungen des Carons verhalten sich dementsprechend. So ist schon [1]) gezeigt worden, daß das Bisnitrosocaron durch Salzsäure in Caronbisnitrosylsäure und Dichlortetrahydrocarvon gespalten wird, welches nach der neuen Theorie das eine Chloratom in der 8-Stellung enthalten muß.

Beim Kochen mit Wasser nimmt die Caronbisnitrosylsäure unter Sprengung des Ringes die Elemente des Wassers auf und gibt die Bisnitrosylsäure des Terpanolons, genau so, wie das Caron bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Terpanolon liefert. Diese Bisnitrosylsäure liefert mit Bromwasserstoff eine in 8 gebromte Bisnitrosylsäure des Tetrahydrocarvons, und diese führt durch Behandlung mit alkoholischem Kali wieder zur Bisnitrosylsäure des Carons zurück.







Der Umstand, daß die am achten Kohlenstoffatom gebromte Bisnitrosylsäure so leicht wieder zum Caron zurückführt, machte es wahrscheinlich, daß auch das Sprengungsprodukt des Bisnitrosocarons mit Salzsäure, welches die beiden Halogenatome in denselben Stellungen 1,8 enthält, bei der Behandlung mit Kali ein Caronderivat geben würde. Dies hat sich auch bestätigt, indem dabei unter gleichzeitigem Ersatz des in 1 befindlichen Chloratoms durch Hydroxyl ein Oxycaron gebildet wurde, welches schon beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert und in einen prächtig kristallisierenden Körper verwandelt wurde, den ich für das Keton des Terpins halte, ebenso wie das ursprüngliche Dichlorid als das Keton des Dipentendihydrochlorids aufgefaßt werden kann.

Das Oxycaron wird durch Salzsäure in das ursprüngliche Dichlorid zurückgeführt; wenn das Ketoterpin dasselbe Verhalten zeigt, was nach vorläufigen Versuchen wahrscheinlich ist, so würde damit auf das Strengste bewiesen sein, daß beide Hydroxyle in der durch Hydrolyse gesprengten Verbindung tertiär sind, woraus folgt, daß das eine die Stellung 1 einnimmt und nicht etwa die Stellung 3. Man könnte

---

[1]) Ber. **28**, 642, 1595.

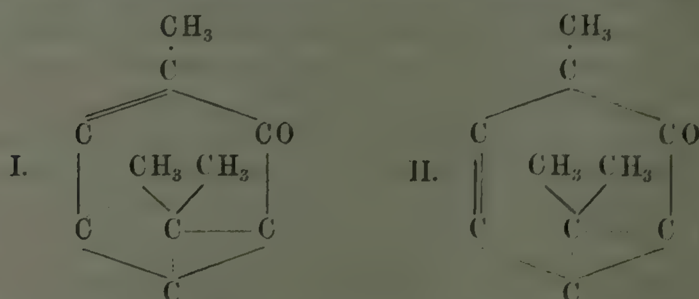
nämlich bei der neuen Caronformel, welche zwei tertiäre Wasserstoffatome neben der Ketongruppe enthält, auf den Gedanken kommen, daß die Bisnitrosogruppe im Caron an das dritte Kohlenstoffatom gebunden wäre, woraus weiter folgen würde, daß auch das eine Chloratom im Dichlorid die Stellung 3 einnehmen müßte.

Die Untersuchung des Oxycarons ist übrigens noch nicht beendigt, soll aber sofort weitergeführt werden.

Oxydation des Carons und des Eucarons mittelst Permanganat.

Die Oxydationsversuche wurden in der Erwartung unternommen, Säuren mit dem Trimethylenring zu erhalten. Derartige Verbindungen konnten indessen bis jetzt unter den Oxydationsprodukten nicht nachgewiesen werden. Caron lieferte z. B. bei der Behandlung mit Permanganat eine Säure, deren Konstitution bis jetzt nicht ermittelt werden konnte.

Da das Caron wegen seiner großen Beständigkeit bei Wasserbadtemperatur oxydiert werden mußte, wurde Eucarvon der Oxydation unterworfen, welches möglicherweise neben einer doppelten Bindung den Caronring enthält. Übrigens ist die Bildung des Eucarvons aus dem Hydrobromcarvon offenbar keine einfache Reaktion, da, wenn dies der Fall wäre, das Eucarvon die Formel I besitzen und, mit Chlorwasserstoff behandelt, Hydrochlorcarvon zurückbilden müßte, wie Caron unter den gleichen Umständen Hydrochlordihydrocarvon liefert, was nicht der Fall ist. Es findet daher bei der Eucarvonbildung entweder eine Wanderung der doppelten Bindung statt, etwa im Sinne der Formel II, oder es gehört dieser Körper überhaupt nicht der Carongruppe an:



Es entstand nun bei der Oxydation des Eucarvons mit Permanganat in reichlicher Menge die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure, so daß man, die Richtigkeit der Formel II vorausgesetzt, annehmen muß, daß die Bindung zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom gesprengt worden ist. Weitergehende Schlüsse aus dieser Reaktion zu ziehen, scheint mir indessen verfrüht.

Eine auf die Bildung von Hydrochlorcarvoxim gegründete neue Untersuchungsmethode, welche gestattet, nachzuweisen, daß Carvon, Limonen, Terpineol, Pinen, Nitrosopinen und Isocarvoxim *einer* natürlichen Familie angehören.

Das Pinen enthält eine doppelte Bindung, welche ohne Umlagerung gesättigt werden kann, da Wallach gezeigt hat, daß das Pinennitrosochlorid bei der Abspaltung des Nitrosochlorids wieder Pinen regeneriert. Außerdem ist in diesem Kohlenwasserstoff aber noch ein Ring vorhanden, welcher gesprengt werden kann unter Aufnahme von Halogenwasserstoff bei der Bildung von Dipentendihydrochlorid, oder unter Aufnahme von Wasser bei der Überführung in Terpineol oder in Terpin. Vergleicht man nun diese Sprengungen des Ringes im Pinen mit denen im Caron, so ergibt sich, daß dieselben in bezug auf Sprengung durch Halogenwasserstoff und durch Wasser genau in demselben Sinne verlaufen wie beim Caron, und auch genau zu den entsprechenden Körpern führen, daß jedoch die Lösung des Ringes schwieriger erfolgt als beim Caron. In Übereinstimmung hiermit gelingt es denn auch, wie weiter unten gezeigt werden wird, den dem Pinen eigentümlichen Ring bei der Oxydation intakt zu erhalten, während der des Carons gesprengt wird.

Bei der Erklärung der mit der Sprengung des Ringes im Pinen mittelst feuchter Salzsäure verbundenen Vorgänge begegnet man der Schwierigkeit, daß neben dem Dipentendihydrochlorid immer künstlicher Campher gebildet wird, so daß man im Zweifel bleiben kann, ob diese Sprengung eine einfache, oder mit Umlagerungen im Molekül verbundene ist. Dieser Umstand verleiht der Auffassung Tiemanns eine gewisse Berechtigung, welcher die Bildung des Dipentendihydrochlorids einer Umlagerung zuschreibt.

Um diese Unsicherheit zu beseitigen, habe ich folgende Überlegung angestellt:

„Es ist anzunehmen, daß die doppelte Bindung bei der Bildung des künstlichen Camphers eine wesentliche Rolle spielt. Wenn dies der Fall, so muß die Sprengung des Pinens durch Salzsäure nach Sättigung der Doppelbindung glatt in demselben Sinne verlaufen, wie bei der Bildung des Dipentendihydrochlorids. Eine geeignete gesättigte Verbindung des Pinens ist das Nitrosochlorid desselben, dieses muß sich daher, wenn bei der Bildung des Dipentendihydrochlorids keine Umlagerung erfolgt, gegen Salzsäure genau so verhalten wie das Limonennitrosochlorid, welches einerseits das Nitrosochlorid an derselben Stelle enthält wie die entsprechende Pinenverbindung, während andererseits Limonen und Pinen mit Salzsäure dasselbe Produkt — das Dipentendihydrochlorid — liefern.“

Die Richtigkeit dieses Gedankenganges hat der Versuch im vollsten Maße bestätigt, jedoch mußte vorher die Einwirkung der Salzsäure auf Limonennitrosochlorid einem erneuten Studium unterworfen werden, da der Wechsel der Ansichten in bezug auf die Konstitution des Limonens und die Natur der Nitrosochloridverbindungen eine Revision wünschenswert machte.

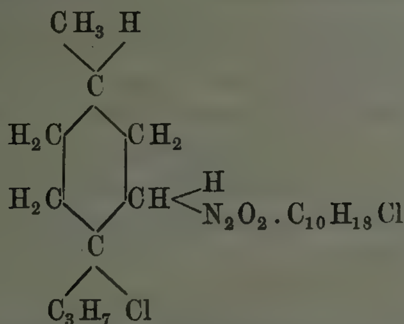
In bezug auf das Verhalten des Limonennitrosochlorids gegen Salzsäure herrscht Unklarheit. Wallach hat einerseits gefunden, daß Limonennitrosochlorid Salzsäure addiert unter Bildung von dem Hydrochlorid des Limonennitrosochlorids, und andererseits [1]), daß durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Limonennitrosochlorid Hydrochlorcarvoxim gebildet wird, welches ein Molekül Chlorwasserstoff weniger enthält als das Limonennitrosochloridhydrochlorid. Wallach schrieb die Bildung dieses Körpers dem Umstande zu, daß sich durch Einleiten des Salzsäuregases die Flüssigkeit erwärmte, wodurch erst Carvoxim gebildet werden sollte, welches dann nach seiner Meinung Salzsäure addierte. Mir schien diese Erklärung sehr unwahrscheinlich, und in der Tat zeigte sich auch, daß beim Stehenlassen von Limonennitrosochlorid mit einer vorher bereiteten Lösung von Chlorwasserstoff in Alkohol unter Vermeidung einer jeden Erwärmung ganz glatt Hydrochlorcarvoxim entsteht. Die von mir gemachte Hypothese, daß die farblosen Nitrosochloride gar nicht Nitrosochloride, sondern Bisnitrosochloride [2]) sind, erklärt indessen den obigen Widerspruch vollkommen [3]). Das Bisnitrosochlorid addiert nämlich, so lange es als solches besteht, Chlorwasserstoff. Durch längere Berührung oder schneller durch Erwärmen mit Salzsäure wird die Bisnitrosogruppe gespalten und in die Oximidogruppe verwandelt, und erst dann findet die Chlorwasserstoffabspaltung statt, weil Verbindungen, welche ein Chloratom in benachbarter Stellung zur Oximidogruppe enthalten, sehr leicht Chlorwasserstoff abspalten. Sehr lehrreich ist in dieser Beziehung die Nitrosochloridverbindung des Menthens.

Menthennitrosochlorid.

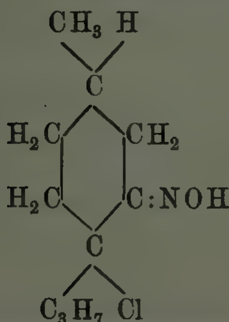
Kremers [4]) hat bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Menthen eine Verbindung erhalten, welche bei 113° schmilzt und sehr leicht Chlorwasserstoff abgibt unter Bildung eines ungesättigten Oxims. Als ich den Versuch unter den gleichen Bedingungen wiederholte, erhielt ich ein ganz anderes Nitrosochlorid, welches bei 146° schmolz [5]), und in dem das Chlor sehr fest gebunden war; dagegen wurde der Körper von

[1]) Lieb. Ann. 270, 178. — [2]) Ber. 28, 648. — [3]) Wallach, Ber. 28, 1311, betrachtet die Bimolekularität als physikalisch im Gegensatz zu meiner Auffassung. — [4]) Americ. chem. journ. 16, 395. — [5]) Ber. 26, 2561. Neuerdings wurde der Schmelzpunkt 143,5° gefunden.

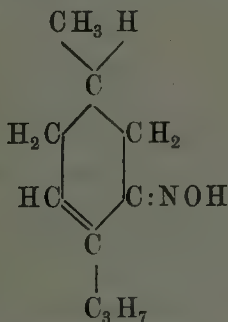
Kremers mit den von diesem Autor angegebenen Eigenschaften durch Vermischen von Nitrosylchlorid mit Menthen gewonnen. Da die große Beständigkeit meines Nitrosochlorids auf das Vorhandensein einer Bisnitrosogruppe schließen ließ, wurde dasselbe mit einer ätherischen Lösung von Chlorwasserstoff sechs Tage stehen gelassen, worauf es sich vollständig in das Nitrosomenthen von Kremers verwandelt hatte. Hierbei ist offenbar eine Sprengung der in sekundärer Stellung befindlichen Bisnitrosogruppe unter Bildung einer Oximidogruppe erfolgt, und dann in zweiter Linie eine Abspaltung von Chlorwasserstoff. Möglicherweise ist das leicht lösliche und zersetzliche Nitrosochlorid von Kremers das Zwischenprodukt.



Menthenbisnitrosochlorid, Schmelzp. 143,5°



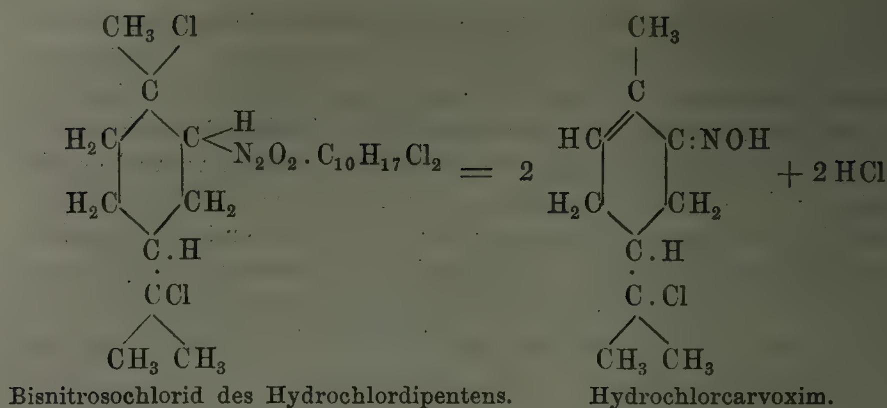
Menthenisonitrosochlorid, Schmelzp. 113°



Nitrosomenthen, Schmelzp. 66 bis 68° gefunden

Im folgenden werde ich nun die der ersten Formel entsprechenden Körper Bisnitrosochloride, die der zweiten Isonitrosochloride nennen und zeigen, daß auch in der Limonengruppe die Bisnitrosochloride beständig sind, während die Isonitrosochloride selbst bei Gegenwart von überschüssigem Chlorwasserstoff freiwillig Chlorwasserstoff abspalten.

Dies geht am eklatantesten aus dem Verhalten des Bisnitrosochlorids von Wallachs Dipentenmonochlorhydrat gegen Salzsäure hervor. Läßt man diesen Körper drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit einer ätherischen Lösung von trockenem Chlorwasserstoff stehen, so verwandelt er sich in inaktives Hydrochlorcarvoxim, nach folgender Gleichung:



Bisnitrosochlorid des Hydrochlordipentens. Hydrochlorcarvoxim.

So erklärt sich die anfangs befremdlich erscheinende Tatsache, daß Gegenwart von Salzsäure bei diesen ursprünglich beständigen Verbindungen zur Abspaltung von Salzsäure führt, auf das einfachste.

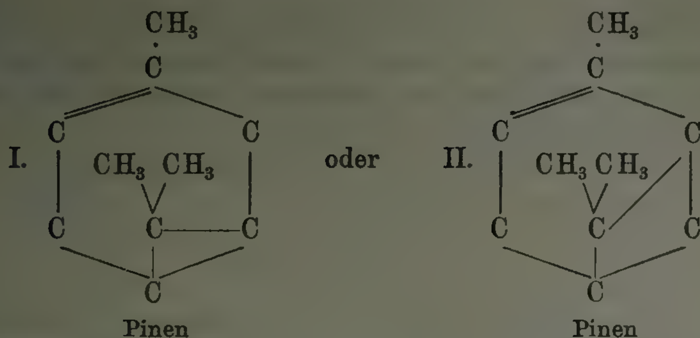
Bei den im experimentellen Teil beschriebenen Versuchen hat sich herausgestellt, daß alle Verbindungen, welche die Doppelbindung 1,2 enthalten und mit Chlorwasserstoff Dipentendihydrochlorid liefern, das gleiche Verhalten zeigen; so z. B. das Limonen-, Dipenten- und Terpineolbisnitrosochlorid. Eine Umlagerung oder Wanderung des Halogenatoms findet bei der Bildung des Hydrochlorcarvoxims nicht statt, da Limonenbisnitrosochlorid mit Bromwasserstoff Hydrobromcarvoxim gibt, während fertig gebildetes Hydrochlorcarvoxim von Bromwasserstoff nicht angegriffen wird.

Nach diesen vorbereitenden Studien konnte zu der Behandlung des Pinennitrosochlorids mit Salzsäure geschritten werden. Dasselbe verhielt sich gegen Äther-Chlorwasserstoff genau wie Dipentenbisnitrosochlorid und lieferte nach dreitägigem Stehen ebenso glatt inaktives Hydrochlorcarvoxim. Hieraus folgt, daß das Pinen, falls die Möglichkeit, einen Körper der Camphergruppe zu bilden, ausgeschlossen ist, durch Sprengung des Pinenringes glatt in ein Derivat des Limonens übergeführt wird.

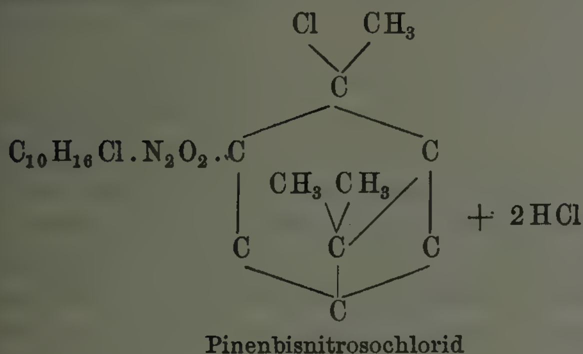
Ferner lieferten die noch wenig untersuchten Körper Nitrosopinen und Isocarvoxim unter den gleichen Umständen Hydrochlorcarvoxim.

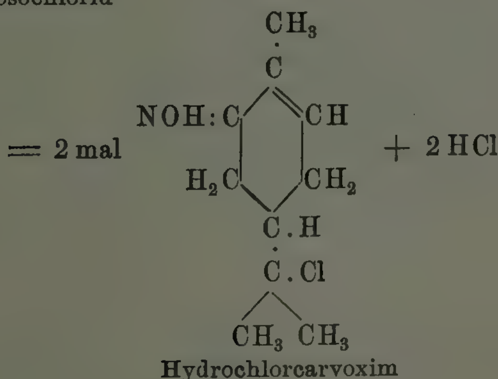
Beziehungen zwischen Pinen und Caron.

Der Pinenring verhält sich demnach genau wie der Caronring, beide liefern bei der Sprengung mit Chlorwasserstoff Verbindungen analoger Natur, es muß daher auch eine einfache Beziehung zwischen beiden stattfinden. Es ergibt sich hieraus die Wahrscheinlichkeit, daß das Pinen entweder einen Trimethylenring, wie das Caron, oder einen ähnlich konstruierten Tetramethylenring enthält, entsprechend folgenden Formeln:



In dem folgenden Abschnitt wird gezeigt werden, daß die Formel II die wahrscheinlichere ist. Unter Zugrundelegung derselben läßt sich die Bildung von Hydrochlorcarvoxim aus Pinenbisnitrosochlorid folgendermaßen erklären:



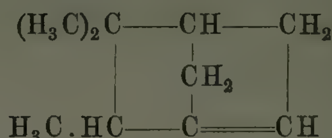


Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat.

Tiemann und Semmler[1]) haben durch Oxydation von Rohpinen und von dem nach Wallach aus dem Pinennitrosochlorid dargestellten reinen Pinen einen Körper erhalten, den sie Pinonsäure nennen, und welcher folgende Eigenschaften besitzt: Die Säure ist ein zähflüssiges, farbloses Öl, welches unter 22 mm Druck bei 193 bis 195° siedet und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ besitzt. Sie ist eine gesättigte Keton-

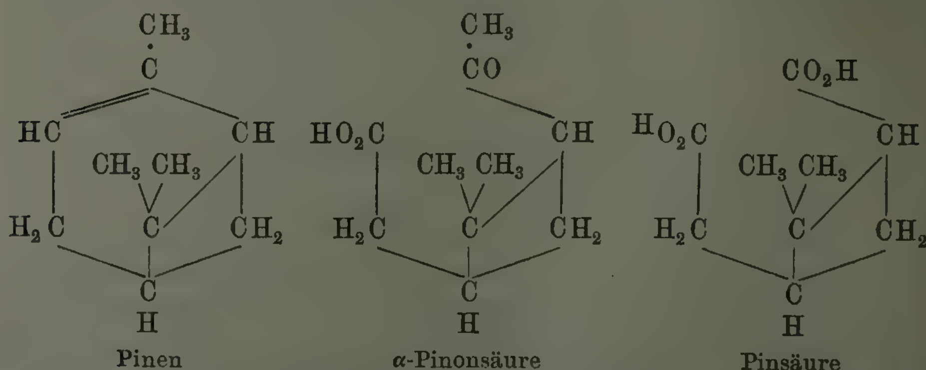
[1]) Ber. 28, 1344.

säure, welche **nicht** durch eine Auflösung von Brom in Alkalilauge unter Abspaltung von Bromoform in eine Dicarbonsäure umgewandelt wird. Aus dem Verhalten der Pinonsäure leiteten sie für das Pinen folgende Formel ab:



welche mir unvereinbar mit dem oben beschriebenen Verhalten des Pinens erschien. Ich habe daher die Versuche wiederholt und unter genauer Befolgung der von diesen Autoren angegebenen Vorschrift sowohl Pinen aus französischem Terpentinöl, als auch reines Pinen aus dem Pinennitrosochlorid mit Permanganat oxydiert. Die von mir erhaltene Säure von dem Siedepunkte, den Tiemann und Semmler angeben, hatte zwar die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ und war eine gesättigte Ketonsäure, kristallisierte hingegen sehr leicht und gab, was vor allem wichtig ist, mit Brom und Alkalilauge sofort Bromoform und eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_4$, welche ich Pinsäure nennen will. Dieses Verhalten meiner Pinonsäure ist unvereinbar mit der Formel von Tiemann und Semmler, stimmt dagegen vollständig mit den oben gegebenen Formeln des Pinens überein. Was die Auswahl zwischen diesen beiden Formeln betrifft, so erscheint mir diejenige, welche einen Tetramethylenring enthält, wahrscheinlicher, weil der Pinenring bei der Oxydation mit Permanganat intakt bleibt, während der Caronring, wie oben gezeigt worden, unter diesen Umständen gesprengt wird. Diese Pinenformel stimmt überein mit der einen von G. Wagner aufgestellten Formel.

Der Zusammenhang zwischen Pinen, Pinonsäure und Pinsäure ergibt sich aus folgender Tabelle:

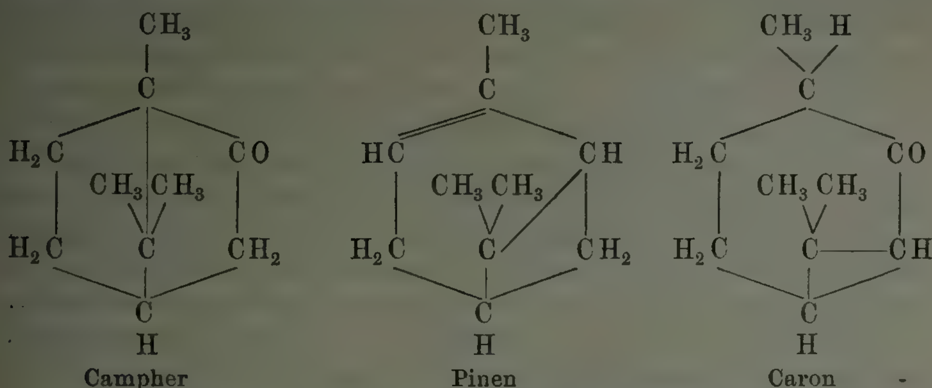


Pinen — α-Pinonsäure — Pinsäure

Zur Unterscheidung meiner Pinonsäure von derjenigen der Herren Tiemann und Semmler werde ich dieselbe α-Pinonsäure nennen. Was die, wie es scheint, noch nie beobachtete Pinsäure betrifft, so werde ich versuchen, ob weitere Bestätigungen der obigen Formel beizubringen

sind. Vorläufig habe ich nur konstatiert, daß sie gegen Permanganat gesättigt ist und von Bromwasserstoff bei 100° nicht angegriffen wird.

Die obige Pinenformel von G. Wagner empfiehlt sich übrigens auch durch ihre einfachen Beziehungen zum Caron und Campher, wenn man für letzteren die Bredtsche Formel adoptiert:



Campher Pinen Caron

Die Einwendungen gegen die Campherformel von Bredt, welche ich gemacht habe[1]), sind beseitigt worden, und zwar durch die neue Caronformel; ebenso die von Tiemann, welcher sich dabei auf die Pinonsäure und die Campholensäure stützt. Bredt[2]) hat nämlich gezeigt, daß Tiemanns Campholensäureformel mit der seinigen identisch und ohne Schwierigkeit von seiner Campherformel ableitbar ist, während ich oben nachgewiesen habe, daß Tiemanns Schlußfolgerungen aus dem Verhalten des Pinens gegen Permanganat nicht hinreichend begründet sind. Solange daher nicht stichhaltigere Gründe gegen die Bredtsche Campherformel vorgebracht werden können, wird man sie wohl als den besten Ausdruck für die Konstitution dieses Körpers ansehen müssen, während Tiemanns Versuch, die Pinen- und Campherderivate von einem mit dem Hexahydrocymol nicht in einfacher Beziehung stehenden Kohlenwasserstoff abzuleiten, vorläufig als nicht geglückt zu betrachten sein dürfte.

Experimenteller Teil.

Wasseraufnahme des Carons.

Obgleich das Caron sich dem Permanganat gegenüber wie eine vollständig gesättigte Substanz verhält, nimmt es doch schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure, sehr leicht die Elemente des Wassers auf.

Läßt man Caron mit verdünnter Schwefelsäure und soviel Alkohol, daß etwa die Hälfte desselben in Lösung geht, stehen, so verschwindet das Öl schon nach wenigen Stunden. Nach fünftägigem Stehen wurde

[1]) Ber. 28, 1599. — [2]) Lieb. Ann. 289, 15.

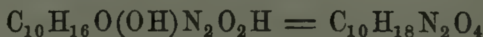
die Flüssigkeit nach Sättigung mit Ammonsulfat mit Äther extrahiert, und das Extrakt mit Wasserdampf behandelt. Hierbei gingen nur ein paar Tropfen eines ungesättigten, nach Dihydrocarvon riechenden Öles über, während die Hauptmenge als dickes, zum Teil in Wasser gelöstes Öl zurückblieb, welches sich leicht in ein Semicarbazon verwandeln ließ. Zur Feststellung der Konstitution dieses Ketons wurde es mit Natrium und Alkohol reduziert, wobei das sehr leicht kristallisierende Glycol entstand, welches Henrich[1]) aus dem Dihydrocarveol durch Anlagerung von Bromwasserstoff und Behandlung mit Silberacetat erhalten hat. Dieses Glycol kristallisierte aus Äther in Prismen vom Schmelzpunkt 112 bis 113°. Henrich fand den Schmelzpunkt 112°. Das ursprüngliche Keton mußte daher identisch sein mit dem Oxyketon, welches Henrich durch Oxydation seines Glycols erhalten hatte. In der Tat glichen sich auch die Semicarbazone beider Substanzen sehr, wie eine Vergleichung zeigte, obgleich der nicht genaue Schmelzpunkt, circa 149° (Henrich fand 139°), es wahrscheinlich macht, daß in diesem Falle, wie schon öfter beobachtet worden, isomere Semicarbazone entstehen.

Es kann demnach als festgestellt betrachtet werden, daß das Caron bei der Wasseraufnahme ein Oxytetrahydrocarvon liefert, welches mit dem Wasseradditionsprodukt des Dihydrocarvons identisch ist und also das Hydroxyl in 8 enthält.

Wasseraufnahme der Caronbisnitrosylsäure.

Caronbisnitrosylsäure wurde in alkoholischer Lösung mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat auf Kochsalzzusatz nicht mehr getrübt wurde. In dem Destillat war ein Öl enthalten, das bei längerem Stehen kristallisierte, aber nicht näher untersucht wurde. Der wässerige Rückstand gab bei Kochsalzzusatz eine Abscheidung von Kristallen, welche abfiltriert, gewaschen und analysiert wurden.

Die Analyse ergab für die Formel



$$C_{10}H_{16}O(OH)N_2O_2H = C_{10}H_{18}N_2O_4$$

stimmende Zahlen:

Ber. Prozente: C 52,17, H 7,83, N 12,17.
Gef. „ „ 52,11, „ 8,12, „ 12,41.

Die Substanz ist also durch einfache Wasseraddition zur Caronbisnitrosylsäure entstanden und ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht, als

Bisnitrosylsäure des 8-Oxytetrahydrocarvons

zu bezeichnen.

Dieselbe kristallisiert beim Ausspritzen einer methylalkoholischen Lösung mit Wasser in rhombischen oder sechsseitigen Täfelchen, die

---

[1]) Ber. 28, 1589.

bei 184° unter Aufschäumen schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich und besitzt eine große Neigung, übersättigte Lösungen zu geben, aus denen sie durch Kochsalz ausgefällt werden kann. In Alkohol leicht, in Äther schwer löslich, löslich in Alkalien und in Soda, aber nicht in Bicarbonat, entsprechend dem Verhalten der Bisnitrosylsäuren.

Bisnitrosylsäure des 8-Bromtetrahydrocarvons.

Behandelt man die eben beschriebene Bisnitrosylsäure mit 15 Tln. einer gesättigten Eisessig-Bromwasserstoffsäure, so löst sie sich zuerst auf und bildet dann nach kurzer Zeit einen Kristallbrei. Die Substanz wurde durch Zusatz von Eis ganz ausgefällt und nach dem Waschen mit Wasser aus Äther umkristallisiert. Aus Alkohol mit Wasser ausgespritzt, scheidet sich die Substanz ebenfalls in rhombischen oder sechsseitigen Täfelchen aus, die bei 130° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab für die Formel



$$C_{10}H_{16}BrO.N_2O_2H = C_{10}H_{17}BrN_2O_3$$

stimmende Zahlen:

Ber. Prozente: N 9,56, Br 27,30.
Gef. „ „ 9,66, „ 26,61.

Es hat also ein einfacher Ersatz eines Hydroxyls durch Brom stattgefunden. Die Konstitution dieser Substanz ergab sich durch die leichte Überführung derselben in die Caronbisnitrosylsäure mittelst alkoholischen Kalis. Die ätherische Lösung wurde in derselben Weise wie bei der Darstellung des Carons aus dem Hydrobromid des Dihydrocarvons vorsichtig mit alkoholischem Kali behandelt, wobei sich momentan Bromkalium abschied. Durch Zusatz von Wasser und Fällen der alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelsäure wurde die Caronbisnitrosylsäure isoliert, welche den Schmelzpunkt 93° unter Gasentwickelung zeigte und durch Überführung in Bisnitrosocaron bei Behandlung mit Chlornatron identifiziert wurde.

Oxycaron und Ketoterpin.

Versetzt man die alkoholische Lösung des aus dem Bisnitrosocaron durch Salzsäure erhaltenen Dichlorids, oder des nach Wallach durch Bromierung des Hydrobromdihydrocarvons gewonnenen Dibromids bis zur Trübung mit Wasser und sodann mit wässeriger Natronlauge und wiederholt dies, bis auf Wasserzusatz nicht mehr eine erhebliche Trübung eintritt, so gewinnt man durch Ausäthern der Flüssigkeit ein halogenfreies Öl, welches bei der fraktionierten Destillation unter 20 mm Druck bei 125 bis 135° eine ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Oxycarons liefert. Daß diese Substanz wirklich Oxycaron ist, geht daraus hervor, daß sie, obgleich gegen Permanganat beständig, doch

zwei Moleküle Bromwasserstoff unter Rückbildung des ursprünglichen Dibromids aufnimmt. Höchst charakteristisch ist das Verhalten des Oxycarons gegen Natronlauge, indem es damit eine in Natronlauge unlösliche, in Tafeln kristallisierende Verbindung liefert, welche durch Wasser wieder zersetzt wird. Diese Natriumverbindung bildet sich auch schon beim Zusammenreiben des Dibromids mit konzentrierter, wässeriger Natronlauge.

Schüttelt man das in Wasser nur wenig lösliche Oxycaron mit Schwefelsäure, so wird es unter Erwärmung gelöst und man kann dann mit Äther das prächtig kristallisierende Ketoterpin ausziehen, welches eine ähnliche Natriumverbindung liefert wie das Oxycaron. Herr Baumgärtel ist mit der genaueren Untersuchung dieser Körper beschäftigt.

Oxydation des Eucarvons mit Permanganat.

Frisch dargestelltes Eucarvon wurde mit Wasser durch ein Rührwerk emulsioniert und unter Eiskühlung tropfenweise mit 4 proz. Permanganatlösung versetzt, bis die rote Farbe stehen blieb. Hierzu wurden auf 50 g Eucarvon 200 g Permanganat verbraucht. Nach Entfernung des Überschusses mittelst Methylalkohol wurde die vom Braunstein abfiltrierte, schwach alkalische Flüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure auf $^1/_2$ l eingedampft und mit Äther extrahiert, welcher nur minimale Mengen eines dicken Öles aufnahm. Die Flüssigkeit wurde dann fraktioniert angesäuert und bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Nach dem Verjagen der in reichlicher Menge gebildeten Essigsäure auf dem Wasserbade hinterblieben im ganzen 30 g Extrakt. Von den drei Fraktionen erstarrten die beiden ersten kristallinisch, die dritte blieb flüssig. Die durch Waschen mit wenig Wasser von der sirupartigen Mutterlauge befreiten Kristalle lieferten beim Umkristallisieren aus heißem Wasser undeutlich ausgebildete Kristalle vom Schmelzpunkt 136 bis 139°, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, schwer löslich in Äther und in Chloroform. Die Analyse ergab für die Formel $C_6H_{10}O_4$ stimmende Zahlen:

Ber. Prozente: C 49,32, H 6,85.
Gef. „ „ 49,71, „ 6,88.

Die Titrierung ergab für 0,1731 g Substanz 24,2 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, für eine zweibasische Säure $C_6H_{10}O_4$ berechnet 23,7 ccm. Die Säure ist also zweibasisch und erwies sich als identisch mit der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure, deren Schmelzpunkt von Levy und Engländer[1]) für die rohe Säure aus Copaïvabalsam bei 139° angegeben wird. Mit Acetylchlorid gekocht, lieferte sie ein öliges, in der Kältemischung erstarrendes Anhydrid, welches bei Handwärme schmolz.

[1]) Lieb. Ann. **242**, 195.

Angegeben wird der Schmelzpunkt 29°. Dasselbe Anhydrid bildete sich bei längerem Erhitzen der Säure als ein bei 215 bis 225° siedendes Öl, welches eine bei 139 bis 142° schmelzende Säure lieferte.

Die Säure liefert beim Kochen mit Chlorcalcium und Ammoniak ein sehr schwer lösliches, schön kristallisierendes Kalksalz, gibt nach dem Neutralisieren mit Silbernitrat einen körnigen Niederschlag, und zeigt demnach alle Eigenschaften der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure.

Eine neue Untersuchungsmethode vermittelst Bildung von Hydrochlor- und Hydrobromcarvoxim.

I. Aktives Hydrochlorcarvoxim.

Um Beobachtungsfehler möglichst zu vermeiden, wurde zunächst nach Goldschmidts Methode aktives Hydrochlorcarvoxim dargestellt. d-Carvoxim in Eisessig gelöst, Chlorwasserstoff bis zur Sättigung unter Abkühlung eingeleitet, eine halbe Stunde stehen gelassen, mit Eis gefällt, auf Ton getrocknet, aus Holzgeist umkristallisiert. Sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunkt 135 bis 136,5°. Charakteristischer Zersetzungspunkt 171°. Wallach[1]) fand den Schmelzpunkt 135°.

Bildung von aktivem Hydrochlorcarvoxim nach Wallachs Methode unter Vermeidung von Temperaturerhöhung aus α- und β-Limonenbisnitrosochlorid.

1,3 g reines α-d-Limonennitrosochlorid wurde fein gepulvert mit 13 g 40 proz. alkoholischer Salzsäure stehen gelassen. Es trat scheinbar keine Veränderung ein, die Masse wurde nicht breiig wie bei Anwendung von β-Nitrosochlorid. Nach 24 Stunden wurden 6 ccm Chloroform hinzugesetzt, worauf nach im ganzen vier Tagen alles in Lösung ging. Mit Eis gefällt, Chloroformlösung verdunstet, Rückstand aus Holzgeist umkristallisiert. Prismen und sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunkt 134 bis 136°, Zersetzungspunkt 171°. Gab mit Hydrochlorcarvoxim aus d-Carvoxim inaktives Hydrochlorcarvoxim, mit alkoholischem Kali erwärmt Isocarvoxim, aus Ligroin umkristallisiert Schmelzpunkt 144 bis 146°. Chlorgehalt: berechnet 17,62, gefunden 17,47 Proz.

0,75 g β-d-Limonennitrosochlorid wurden mit 7,5 g alkoholischer Salzsäure stehen gelassen. Nach etwa einer Stunde war die ganze Masse zu einem Kuchen erstarrt, der nach 24 Stunden wieder dünnflüssiger wurde. Zur Beschleunigung der Reaktion wurden 3 ccm Chloroform hinzugesetzt, worauf alles nach im ganzen vier Tagen in Lösung ging. Das erhaltene Produkt stimmte in allen Stücken mit dem aus der α-Verbindung gewonnenen überein. Dagegen bleibt das

---

[1]) Lieb. Ann. 270, 178.

verschiedene Verhalten der α- und β-Nitrosochloride im Anfang der Einwirkung noch aufzuklären.

Verhalten des Hydrochlorcarvoxims gegen Bromwasserstoff.

Hydrochlorcarvoxim, in Ätherbromwasserstoff gelöst, zeigte nach dreitägigem Stehen den Schmelzpunkt 135 bis 137°; Zersetzungspunkt 169°, war also unverändert geblieben.

II. Inaktives Hydrochlorcarvoxim.

Darstellung aus inaktivem Carvoxim wie oben. Aus Holzgeist, rhombische oder sechsseitige Tafeln und Blätter, prismatisch verlängert. Schmelzpunkt 124 bis 126°, Wallach fand 125,5°. Zersetzungspunkt 171°. Isocarvoxim daraus Schmelzpunkt 144 bis 145°. Letzteres wird übrigens durch Chlorwasserstoff wieder in das Ausgangsprodukt zurückverwandelt. Schmelzpunkt 125 bis 127°.

Inaktives Hydrochlorcarvoxim, erhalten durch Vermischen der aktiven Verbindungen aus d-Carvon und d-Limonennitrosochlorid, schmolz bei 126 bis 127° und zeigte den Zersetzungspunkt 169°.

Bildung aus Hydrochlordipentennitrosochlorid, aus Monohydrochlordipenten dargestellt.

2 g Substanz mit 20 g Ätherchlorwasserstoff hatten sich nach zwei Tagen fast ganz gelöst. Das Filtrat gab dicke, rhombische oder sechsseitige Tafeln, Schmelzpunkt 125 bis 127°. Isocarvoxim hieraus Schmelzpunkt 143 bis 145°.

Bildung aus Terpineolnitrosochlorid.

Als nach Wallachs Vorschrift dargestelltes Terpineolnitrosochlorid mit 10 Tln. Ätherchlorwasserstoff übergossen wurde, setzte sich auf dem Boden des Gefäßes momentan ein fester Kristallkuchen ab, der zerkleinert wurde. Da nach eintägigem Stehen keine Veränderung zu bemerken war, wurde die abfiltrierte Substanz mit 10 Tln. Essigäther übergossen und bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach zweitägigem Stehen hatte sich alles bis auf eine dünne Kristallkruste gelöst. Die Flüssigkeit lieferte i-Hydrochlorcarvoxim, Schmelzpunkt 125 bis 126,5°, Zersetzungspunkt 170°. Isocarvoxim, Schmelzpunkt 144 bis 146°.

Bildung aus Pinennitrosochlorid.

Pinennitrosochlorid wurde mit 10 Tln. bei 0° gesättigtem Äther-Chlorwasserstoff stehen gelassen, wobei keine auffallende Erscheinung eintrat. Nach drei Tagen war beinahe alles gelöst, die abfiltrierte Flüssigkeit war schwach braun gefärbt und gab, wie oben angegeben behandelt, i-Hydrochlorcarvoxim vom Schmelzpunkt 126 bis 127°, Zer-

setzungspunkt 170°. Isocarvoxim, Schmelzpunkt 145 bis 146°. Analyse des i-Hydrochlorcarvoxims:

Analyse: Ber. Prozente: Cl 17,62.
Gef. „ „ 17,41.

Nitrosopinen gibt beim Stehen mit Alkohol-Chlorwasserstoff dasselbe Produkt. Schmelzpunkt 126°, Zersetzungspunkt 171°.

III. Aktives Hydrobromcarvoxim.

Die Hydrobromcarvoxime zeigen keinen bestimmten Schmelzpunkt und eignen sich daher weniger gut als die Hydrochlorverbindungen für die Anwendung dieser Untersuchungsmethode. Das Hauptresultat der Untersuchung der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Bisnitrosochloride ist, daß das Chlor der Nitrosochloridgruppe abgespalten wird. Aktives Hydrobromcarvoxim aus d-Carvoxim, dargestellt durch Zusatz von Eisessig-Bromwasserstoff zur Eisessiglösung des Oxims: sehr dünne, sechsseitige Blätter, Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt 133 bis 134°.

Bildung aus α-d-Limonennitrosochlorid.

Das Nitrosochlorid hatte sich nach zweitägigem Stehen mit Äther-Bromwasserstoff vollständig gelöst. Nach dem Umkristallisieren aus Holzgeist dünne, sechsseitige Tafeln, Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt 128 bis 129°. Die Substanz enthielt Spuren von Chlor, es erklärt sich dies durch Freiwerden von Chlorwasserstoff. Isocarvoxim, Schmelzpunkt 146 bis 147°.

IV. Inaktives Hydrobromcarvoxim.

Darstellung aus Carvoxim wie beim vorigen. Aus Holzgeist dicke, unregelmäßig geformte Tafeln. Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt 127 bis 128°.

Bildung von Pinennitrosochlorid.

Pinennitrosochlorid ging nach dreitägigem Stehen mit Äther-Bromwasserstoff in Lösung. Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt 128 bis 130°. Isocarvoxim 144 bis 146°. Spuren von Chlor.

Bildung aus Terpineolnitrosochlorid.

Behandlung ebenso, ging nach $2^1/_2$ Tagen in Lösung. Dicke Tafeln, Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt 128 bis 130°. Isocarvoxim, Schmelzpunkt 145 bis 147°. Spuren von Chlor.

Während sich hiernach ergibt, daß Carvon, Limonen, Terpineol, Pinen, Nitrosopinen und Isocarvoxim bei geeigneter Behandlung Hydrohalogencarvoxime liefern und daher offenbar einer Familie angehören, so ist dies beim Eucarvon nicht der Fall.

Eucarvon und Chlorwasserstoff.

Da Eucarvoxim weder von Äther-Chlorwasserstoff noch von Eisessig-Chlorwasserstoff angegriffen wird, wurde frisch bereitetes Eucarvon mit 10 Tln. Eisessig versetzt und bei 0° Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach eintägigem Stehen wurde durch Eis ein dickes, nicht mehr nach Eucarvon riechendes, chlorhaltiges Öl gefällt, welches, mit Hydroxylamin behandelt, ein öliges Oxim gab, das in konzentrierter Salzsäure löslich und daraus durch Wasser fällbar war.

Eigenschaften des reinen Pinens.

Wallach[1]) hat bekanntlich reines Pinen durch Abspaltung der Elemente des Nitrosylchlorids aus dem Pinennitrosochlorid dargestellt, aber, wie mir scheint, nur die physikalischen Eigenschaften und die Rückbildung des Nitrosochlorids studiert. Da nun die Frage, ob reines Pinen bei der Behandlung mit wässeriger Salzsäure ebenso wie Rohpinen neben Dipentendihydrochlorid auch künstlichen Campher gibt, für die vorliegende Untersuchung von Wichtigkeit ist, wurde reines Pinen mit einer bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung von 1 Vol. konzentrierter Salzsäure und 1 Vol. Äther versetzt, bis alles gelöst war, und einen Tag stehen gelassen. Es bildete sich dabei ein Gemenge von künstlichem Campher und Dipentendihydrochlorid wie bei Anwendung von Rohpinen.

Oxydation des Pinens mit Permanganat.

Die bei 155 bis 160° siedende Fraktion von gewöhnlichem, aus einer Drogeriehandlung bezogenem, französischem Terpentinöl wurde nach der Methode von Tiemann und Semmler[2]) mit Permanganat oxydiert. Je 100 g Pinen wurden mit 660 ccm Wasser durch ein kräftiges Rührwerk emulsioniert und unter Eiskühlung eine lauwarme Lösung von 233 g Permanganat in 2 l Wasser langsam eingetropft, bis die rote Farbe stehen blieb. Da die rote Farbe auch nach 12 stündigem Stehen nicht verschwunden war, wurde dieselbe durch Zusatz von wenig Holzgeist beseitigt. Die vom Braunstein abfiltrierte, von drei Operationen herrührende Flüssigkeit wurde sodann unter Einleiten von Kohlensäure auf 2 l eingedampft, zehnmal mit Äther extrahiert und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Sättigen mit Ammonsulfat wiederum zehnmal mit Äther extrahiert. Das Ätherextrakt wurde mit wenig Wasser versetzt und mit Natriumbicarbonat neutralisiert, wobei sich ein sehr schwer lösliches Natronsalz einer organischen Säure abschied. Das Filtrat wurde darauf von neutralen Substanzen durch zwanzigmaliges Extrahieren mit Äther befreit. Die angesäuerte und mit Ammonsulfat gesättigte Flüssigkeit lieferte bei zehnmaligem Extrahieren

---

[1]) Lieb. Ann. 258, 344. — [2]) Ber. 28, 1344.

mit Äther die Rohsäure. Ausbeute: 300 g Pinen lieferten 25 g neutrale Produkte und 150 g Rohsäure. Aus der Rohsäure kristallisierten über Nacht 10 g einer Säure aus. Als die flüssige Säure bei 14 mm Druck zweimal fraktioniert wurde, zerfiel dieselbe in folgende Portionen:

I. Fraktion	5,8 g		bis	180°
II. „	17,5 „	180	„	187°
III. „	9,4 „	187	„	200°
IV. „	7,8 „	200	„	230°
V. ein beträchtlicher Rückstand.				

II kristallisierte sofort, I und III setzten allmählich Kristalle ab, während IV ein dicker, nicht erstarrender Sirup blieb.

Gesamtausbeute an kristallisierter Säure aus 300 g Pinen 30 bis 40 g.

Es geht hieraus hervor, daß der Teil, welcher den von Tiemann und Semmler für die Pinonsäure angegebenen Siedepunkt hat — 193 bis 195° bei 22 mm Druck — (bei 14 mm Druck wurde der Siedepunkt 180 bis 187° beobachtet) zum größten Teil kristallisiert. Der flüssig bleibende Teil enthält auch noch beträchtliche Mengen der kristallisierten Säure, da das daraus dargestellte Oxim beim Umkristallisieren aus Essigäther in zweierlei Kristalle zerfiel, von denen die einen die charakteristische Form der ausgezeichnet schön ausgebildeten klaren Kristalle des Oxims der kristallisierten Säure, sowie den Schmelzpunkt 146 bis 149° besaßen. Die kristallisierte Säure ist also offenbar das Hauptprodukt bei der Oxydation des Pinens mit Permanganat.

Der andere, schwerer lösliche Teil des Oxims bildete Warzen, welche nach dem Umkristallisieren aus Essigäther zwischen 157 bis 162° schmolzen und daher vielleicht identisch mit dem einen bei 160° schmelzenden Oxim der Pinonsäure von Tiemann und Semmler sind.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit wenig Wasser gewaschen, abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Ich werde die Säure zur Unterscheidung von der Säure von Tiemann und Semmler α-Pinonsäure nennen.

α-Pinonsäure.

Die Säure kristallisiert aus Wasser in Tafeln oder Blättchen von beträchtlicher Größe, der Schmelzpunkt liegt bei 103 bis 105°, sie schmilzt aber beim Erhitzen unter Wasser. In heißem Wasser ist sie nicht sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Chloroform löst sie leicht, Äther schwerer, Äthylnitrit fast gar nicht. Dieses letztere Lösungsmittel leistet treffliche Dienste, um die Kristalle von der Mutterlauge zu befreien, ja es kann sogar die Säure damit aus der ursprünglichen flüssigen Säure ausgefällt werden. Ich habe so zuerst die α-Pinonsäure aufgefunden und empfehle die Anwendung des Äthylnitrits zu ähnlichen Zwecken.

Die Analyse lieferte mit der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ übereinstimmende Zahlen:

Ber. Prozente: C 65,22, H 8,70.
Gef. „ „ 65,04, „ 8,74.

Bei der Titrierung wurden für 0,2226 g Substanz 12,15 ccm einer $^1/_{10}$-Normalkalilösung verbraucht, berechnet für eine einbasische Säure $C_{10}H_{16}O_3$: 12,10 ccm.

Die α-Pinonsäure ist also einbasisch. Charakteristische Salze wurden nicht beobachtet, dagegen ist der Ketoncharakter scharf ausgeprägt. Gegen Permanganat ist sie in der Kälte beständig. Sie ist optisch inaktiv.

Oxim der α-Pinonsäure.

Nach 24 stündigem Stehen einer mit salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat versetzten Eisessiglösung der Säure hatten sich große Kristalle abgeschieden. Dieselben wurden aus Holzgeist durch Verdunsten in Fraktionen umkristallisiert. Alle Fraktionen zeigten dieselbe Kristallform: große, durchsichtige, dicke Tafeln oder Prismen, und denselben Schmelzpunkt 150°. Das Oxim ist daher einheitlich. Die Analyse gab für die Formel $C_{10}H_{16}(NOH)O_2$ stimmende Zahlen:

Ber. Prozente: C 60,30, H 8,54, N 7,04.
Gef. „ „ 60,25, „ 8,71, „ 7,15.

Das Semicarbazon zeigte keine guten Eigenschaften.

Phenylhydrazon der α-Pinonsäure.

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der die Säure ein kristallisierendes Phenylhydrazon gibt. Bringt man eine Eisessiglösung von Pinonsäure mit essigsaurem Phenylhydrazin zusammen, so scheidet sich das Hydrazon als ein Öl ab, welches nach dem Waschen mit Wasser kristallisiert. Beim Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet es sich in farblosen, glänzenden Blättern ab, die unter 100° schmelzen und sich dabei zersetzen. Analysiert konnte die Substanz nicht werden, da sie sich beim Aufbewahren schon innerhalb 24 Stunden freiwillig zersetzt.

Nebenprodukt bei der Darstellung der α-Pinonsäure aus Rohpinen.

Tiemann und Semmler haben zwar die Untersuchung der Nebenprodukte bei der Verarbeitung des Rohpinens angekündigt, indessen halte ich doch die Mitteilung meiner Beobachtungen für angezeigt, da ihre Beschreibung der Pinonsäure mit meinen Erfahrungen so wenig übereinstimmt.

Aus dem schwer löslichen, oben erwähnten Natronsalz wurde durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Äther eine ölige Säure erhalten, welche beim Stehen strahlig kristallisierte.

Nopinsäure.

Die Nopinsäure schmilzt bei 125° und ist ein Isomeres der Pinonsäure.

Analyse: für die Formel $C_{10}H_{16}O_3$.

Ber. Prozente:	C 65,22,	H 8,70.
Gef. „	„ 65,01,	„ 8,77.

Titrierung: 0,2177 g brauchten 11,8 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge; berechnet für eine einbasische Säure $C_{10}H_{16}O_3$: 11,83 ccm.

Die Säure ist in Wasser schwer löslich und schmilzt beim Erwärmen damit. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sie sich in allmählich erstarrenden Öltropfen aus. Die nicht gereinigte Säure schmilzt gegen 100°. Sie ist keine Ketonsäure und ist charakterisiert durch ihr Natronsalz, welches so schwer löslich ist, daß es aus der wässerigen Lösung der Säure durch Natronlauge ausgefällt wird. Die Ausbeute beträgt circa 1 Proz. des Pinens. Da bei der Verarbeitung des reinen Pinens die Bildung dieser leicht erkennbaren Säure nicht wahrzunehmen war, ist es wahrscheinlich, daß sie einem anderen Kohlenwasserstoff ihren Ursprung verdankt.

Pinsäure.

15 g Ätznatron wurden in 250 g Wasser gelöst und unter guter Eiskühlung unter Umschütteln 20 g Brom zugetropft. Zu dieser Flüssigkeit wurde eine Lösung von 5 g α-Pinonsäure in Natronlauge auf einmal zugegeben. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung von Bromoform, es wurde nun noch etwas Natronlauge zugesetzt und eine Stunde stehen gelassen. Nach dieser Zeit gab eine filtrierte Probe mit Natronlauge nicht mehr eine Trübung, obgleich noch unterbromigsaures Natron vorhanden war (Bleichung von Lackmuspapier an der Luft).

Die ganze Flüssigkeit wurde nun zu einer abgekühlten Mischung von Bisulfit und verdünnter Schwefelsäure gegossen und das ausgeschiedene Bromoform im Scheidetrichter abgelassen. Es wog 6 g, berechnet 6,6 g. Die wässerige filtrierte Flüssigkeit wurde darauf mit Ammonsulfat gesättigt und mit Äther zehnmal extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben 5,5 g eines dicken, vollständig kristallisierenden Öles. Die Ausbeute ist also quantitativ. Beim langsamen Verdunsten einer wässerigen Lösung scheidet sich die Säure in gut ausgebildeten, langen Prismen vom Schmelzpunkt 101 bis 102,5° ab. Beim Abkühlen einer heißen Lösung kristallisierte sie weniger gut und schmolz weniger scharf. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich. Von Permanganat wird sie in der Kälte nicht angegriffen, bei Wasserbadtemperatur langsam, ähnlich wie Hexahydroterephtalsäure.

Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_{14}O_4$:

Ber. Prozente:	C 58,06,	H 7,53.
Gef. „	„ 57,85, 57,84,	„ 7,51, 7,50.

Bei der Titrierung brauchten 0,2121 g Substanz 23,05 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, für eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$ berechnet 22,81 ccm.

Die Pinsäure ist also zweibasisch.

Sie liefert beim Kochen mit Acetylchlorid nach dem Verjagen des letzteren ein unter Aufbrausen in Bicarbonat lösliches Öl, aus welchem sich allmählich wieder Kristalle der Säure ausschieden. Es entsteht dabei also kein Anhydrid.

Die Pinsäure ist in wässeriger Lösung inaktiv und wird von wässeriger Bromwasserstoffsäure selbst bei 10 stündigem Erwärmen auf 100° nicht angegriffen, es ist daher ein Trimethylenring in derselben wohl nicht enthalten.

Mit Ammoniak eingedampft, liefert die Säure ein allmählich teilweise kristallisierendes Gummi. Die mit Natronlauge neutralisierte Säure gab mit Calcium- und Baryumchlorid keine, mit Blei- und Silbernitrat weiße Niederschläge. Zinksulfat gibt in der Wärme einen in der Kälte sich wieder lösenden Niederschlag, Kupfersalze einen blaugrünen Niederschlag, der dem camphersauren Kupfer ähnlich sieht.

Oxydation des reinen Pinens mit Kaliumpermanganat.

5 g reines, aus Pinennitrosochlorid dargestelltes, frisch destilliertes, bei 152 bis 153° unkorr. übergehendes Pinen wurden in derselben Weise, wie oben beschrieben, mit Permanganat oxydiert und in gleicher Weise weiter verarbeitet. Neutrale Produkte entstanden nur in minimaler Menge. Das ätherische Extrakt der angesäuerten Flüssigkeit enthielt wenig Essigsäure und hinterließ nach dem Verjagen derselben auf dem Wasserbade 3 g Rückstand, woraus bei der Destillation im Vakuum 2,3 g Rohsäure erhalten wurden. Das Destillat erstarrte nach kurzer Zeit etwa zur Hälfte, die Kristalle wurden mit Äthylnitrit gewaschen und erwiesen sich nach dem Umkristallisieren aus Wasser vollständig identisch mit der α-Pinonsäure aus Rohpinen. Blätter vom Schmelzpunkt 103 bis 105,5°. Zur Identifizierung wurden daraus das Oxim und die Pinsäure dargestellt. Das Oxim hatte nach dem Umkristallisieren aus Holzgeist den Schmelzpunkt 147 bis 149° (oben gefunden 150°), die Pinsäure nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 99 bis 102°. Im übrigen stimmten auch die sonstigen Eigenschaften vollständig überein.

Auch bei dieser Untersuchung habe ich mich der sich stets gleich bleibenden, ausgezeichneten Unterstützung des Herrn Dr. Villiger zu erfreuen gehabt.

230. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Vierzehnte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 29, 27 [1896].)

Eugen Oehler: Menthon und Tetrahydrocarvon.

I. Über das Menthon.

Die Forderung der Theorie, daß das Tetrahydrocarvon sich gegen salpetrige Säure ebenso verhalten müsse wie das Menthon, hat Baeyer[1]) veranlaßt, dasselbe in ähnlicher Weise mit diesem Reagens zu behandeln, wie er dieses in Gemeinschaft mit Manasse beim Menthon[2]) getan hat. Nachdem durch vorläufige Versuche die Richtigkeit dieser Annahme dargetan war, hat er mir die weitere Ausarbeitung des Gegenstandes übertragen.

Da das Tetrahydrocarvon jedoch viel schwerer zu beschaffen ist als das Menthon und auch nicht so glatt reagiert, erschien es zweckmäßig, die Versuche von Baeyer und Manasse beim Menthon zu wiederholen und die Ausführbarkeit einiger neuen, in Aussicht genommenen Reaktionen bei diesem Keton vorher zu prüfen. Im folgenden wird daher zunächst über das Menthon und dann über das Tetrahydrocarvon berichtet werden.

2,4-Dimethyl-3-oximidooktansäure[3]).

(Menthoximsäure von Mehrländer.)

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt 103° gefunden (Mehrländer 96,5°, Baeyer und Manasse 98,5°).

2,6-Dimethyloktan-3-onsäure[3]).

(Oxymenthylsäure von Arth.)

Durch zehn Minuten langes Kochen der vorigen Säure mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure. Bei 186 bis 187° unter 20 mm Druck siedendes Öl. Das Semicarbazon bildet sich leicht, aus Alkohol durch Ausspritzen mit Wasser: bei 152° schmelzende, kurze, wohlausgebildete Prismen. Für die Zusammensetzung $C_{11}H_{21}N_3O_3$:

Analyse:	Ber. Prozente:	C 54,26,	H 8,70,	N 17,31.
	Gef. „	„ 54,44,	„ 8,96,	„ 17,14.

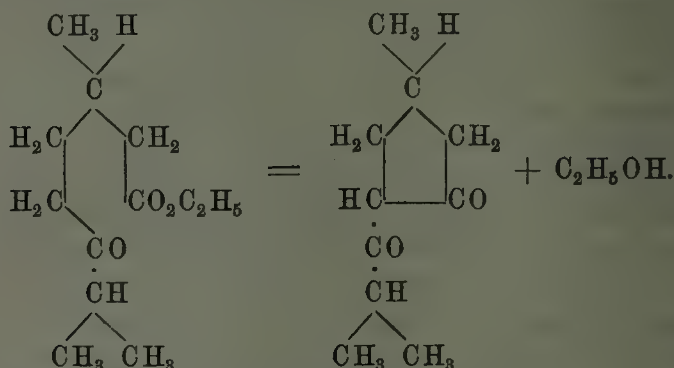
Beim Kochen mit Natronlauge wird unter Ammoniakentwickelung die Ketonsäure regeneriert. Der Äthylester, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung erhalten, siedet bei 153 bis 155° unter 25 mm Druck. Arth[4]) fand den Siedepunkt 145° bei 15 mm Druck.

[1]) Ber. 28, 1588. — [2]) Ber. 27, 1912. — [3]) Ber. 27, 1914. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 7, 451.

1-Methyl-4-isobutoylcyklopentan-3-on.

(Methyl-isobutyryl-ketopentamethylen.)

Nach dem Vorgange von Claisen und unter Berücksichtigung der Versuche von W. Dieckmann[1]) über die Bildung von Ketopentamethylencarbonsäureäther bei der Einwirkung von Natrium auf Adipinsäureäther war zu erwarten, daß der eben beschriebene Äther durch Natrium nach folgender Gleichung in ein Pentamethylenderivat verwandelt werden würde:



Diese Erwartung hat sich vollständig bestätigt.

In einem mit einem Kühler versehenen Erlenmeyer-Kolben wurden 4 g feingeschnittenes Natrium mit 32 g des Ketonsäureäthers übergossen und nach dem Eintreten der Reaktion, welche sich durch Erwärmung und Wasserstoffentwickelung kundgibt, 22 g Xylol hinzugefügt. Zunächst wurde die Erwärmung durch Abkühlen gemäßigt, dann im Ölbade drei Stunden auf 120 bis 130° erwärmt. Da nur wenig unverändertes Natrium zurückgeblieben, wurde die braune Masse mit Wasser versetzt, einige Male ausgeäthert, und die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene ölige Diketon wurde darauf mit Kupferacetat in die Kupferverbindung verwandelt und diese aus Sprit umkristallisiert. Ausbeute 20 g.

Die Kupferverbindung bildet seidenglänzende, hellgrüne Nadeln, welche bei 120° getrocknet und analysiert wurden. Für die Formel $C_{20}H_{30}O_4Cu$:

Analyse:	Ber. Prozente:	C 60,35,	H 7,61,	Cu 15,95.
	Gef. „	„ 60,15,	„ 7,77,	„ 15,66.

Das Kupfersalz sublimiert beim Erhitzen zum Teil unzersetzt, am schönsten im Vakuum in konzentrisch gruppierten Prismen. Es kristallisiert aus Ligroin in glänzenden Nadeln, ist leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, löslich in warmem Alkohol und wird daraus durch Wasser gefällt.

---

[1]) Ber. 27, 102.

Das Diketon, durch Zersetzen des Kupfersalzes mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, ist ein farbloses, unter 25 mm Druck bei 115 bis 116° siedendes Öl. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{16}O_2$:

Ber. Prozente:	C 71,38,	H 9,59.	
Gef. „	„ 71,15,	„ 9,71.	

Die Substanz ist ein leicht bewegliches Öl von süßlichem Geruch, ist leichter als Wasser, damit nicht mischbar. Sie verhält sich wie ein 1,3-Diketon, färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid schön rot, löst sich in Natronlauge. Gibt mit Bisulfit eine kristallisierte Verbindung, mit Ammoniak zerfließliche Nadeln. An der Luft färbt sie sich allmählich gelb.

Das Dioxim des Diketons kristallisiert beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser in büschelförmig vereinigten, dünnen Nädelchen vom Schmelzpunkt 144°. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{18}N_2O_2$:

Ber. Prozente:	C 60,54,	H 9,15,	N 14,17.
Gef. „	„ 60,27,	„ 9,36,	„ 14,37.

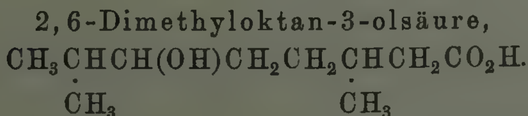
Das Dioxim ist in Alkalien und in Säuren löslich und spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin ab.

Hydrolyse des Diketons.

Beim Kochen mit Kalilauge wird das Diketon unter Wasseraufnahme gespalten und bildet die ursprüngliche Ketonsäure zurück. 4 g Diketon, 8 g Kali und 58 g Wasser lieferten nach $1^1/_2$stündigem Kochen 3,3 g Ketonsäure zurück. Neutrale, aus der alkalischen Lösung mit Äther ausziehbare Produkte wurden nur spurenweise gebildet. Identifizierung der Ketonsäure: Silbersalz, glänzende Blättchen; Ag berechnet 36,82, gefunden 36,68. Semicarbazon, Schmelzpunkt 153°. Oximidosäure, charakteristische, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 103°. Für die Formel $C_{10}H_{19}NO_2$:

Analyse:	Ber. Prozente:	C 59,65,	H 9,52,	N 6,98.
	Gef. „	„ 59,40,	„ 9,59,	„ 7,33.

2,6-Dimethyloktan-3-olsäure,



Eine heiße Lösung von 47 g Ketonsäure in 600 g absolutem Alkohol wurde in einem geräumigen Kolben auf einmal zu 80 g feingeschnittenem Natrium gegeben und bis zum Verschwinden des letzteren erhitzt. Aus der mit Wasser versetzten Flüssigkeit konnte nach Verjagen des Alkohols und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Alkoholsäure mit Äther extrahiert werden. Dieselbe bildet einen hellgelben Sirup, dickflüssiger als die Ketonsäure. Das mit Silbernitrat aus der mit Ammoniak neutralisierten Säure gefällte Silbersalz wird

durch Umkristallisieren aus 50 proz. Alkohol in prächtigen, glänzenden Blättchen erhalten. Die Formel $C_{10}H_{19}AgO_3$ verlangt Silber:

Analyse:	Ber. Prozente:	Ag 36,61.
	Gef. „	„ 36,45.

Beim Destillieren im Vakuum spaltet die Alkoholsäure Wasser ab. Die Hauptfraktion von 155 bis 164° bei 25 mm Druck ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich in Sodalösung auch bei stundenlangem Schütteln nicht löst, dagegen von Natronlauge in der Wärme sofort gelöst wird. Gegen Permanganat ist die Substanz eine Viertelminute beständig und besitzt annähernd die Zusammensetzung des Lactons. Für die Formel $C_{10}H_{18}O_2$:

Analyse:	Ber. Prozente:	C 70,6,	H 10,6.
	Gef. „	„ 69,0,	„ 10,8.

Es dürfte hier das Lacton der Alkoholsäure vorliegen, falls — was leider versäumt worden ist — nachgewiesen wird, daß bei der Verseifung die ursprüngliche Säure regeneriert wird. Es wäre dies ein ε-Lacton.

Versuche, das Hydroxyl in der Alkoholsäure durch Brom zu ersetzen und so zu einer ungesättigten Säure zu gelangen, führten zu keinem guten Resultat. Ebensowenig gelang die Reduktion der gebromten Säure mit Zinkstaub oder Jodwasserstoff. Es bildeten sich in letzterem Falle petroleumähnliche Kohlenwasserstoffe.

β-Methyladipinsäure.

Die Alkoholsäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat β-Methyladipinsäure, was nicht auffallen kann, da Arth und Mehrländer diese Säure durch Oxydation des Menthols, Manasse und Rupe[1]) durch Oxydation des Menthons erhalten haben. Die Oxydation wurde auf dem Wasserbade vorgenommen, den Schmelzpunkt fand ich, wie Manasse und Rupe, bei 89°. Die Formel $C_7H_{12}O_4$ verlangt:

Ber. Prozente:	C 52,47,	H 7,56.
Gef. „	„ 52,36,	„ 7,61.

Im übrigen stimmte das Verhalten der Säure mit den Angaben der Autoren überein.

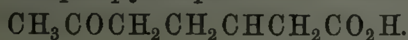
II. Über das Tetrahydrocarvon.

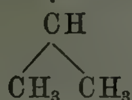
Das Tetrahydrocarvon wird bei der Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure zwar ebenso gespalten wie das Menthon, indessen ist die Isolierung der Oximidosäure wegen der geringeren Kristallisationsfähigkeit eine mühsame Operation und gibt nur eine geringe Ausbeute. Man verarbeitet daher zweckmäßiger die rohe Oximidosäure sogleich auf Ketonsäure und kann dann aus dieser leicht zu reinigenden Substanz eventuell Oximidosäure darstellen.

---

[1]) Ber. 27, 1818.

5-Isopropylheptan-2-onsäure,





50 g Tetrahydrocarvon wurden mit 40 g Amylnitrit gemischt und bei stetem Rühren und Eiskühlung im Laufe eines Tages 30 g konzentrierte Salzsäure zugetropft. Die Flüssigkeit färbt sich erst braun, dann grün und endlich blau und scheidet allmählich unter schwacher Gasentwickelung Kristalle von Bisnitrosotetrahydrocarvon aus (2 g). Am folgenden Tage wurde die rohe Oximidosäure durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge, Ansäuern und Extrahieren mit Äther isoliert (24 g) und durch zweistündiges Kochen mit 12 Tln. verdünnter Schwefelsäure in die Ketonsäure übergeführt. Zur Reinigung derselben führt man sie in das Semicarbazon über und spaltet dieses. Die bei der oben beschriebenen Operation gewonnene rohe Ketonsäure lieferte 15 g Semicarbazon, welches durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Wasserzusatz in farblosen, bei 152 bis 153° schmelzenden Kristallen erhalten wurde. Die Analyse führte zu der Formel $C_{11}H_{21}N_3O_3$:

Ber. Prozente:	C 54,26,	H 8,70,	N 17,31.
Gef. „	„ 54,48,	„ 8,74,	„ 17,17.

Die Spaltung des Semicarbazons mit verdünnter Schwefelsäure führt zur Verschmierung, dagegen gelingt sie glatt bei Anwendung von Kalilauge.

In einem mit einem Rückflußkühler versehenen eisernen Topf wurden 18 g Semicarbazon mit der 15fachen Menge 20proz. Kalilauge zwei bis drei Stunden gekocht, wobei Ströme von Ammoniak entwichen. Die durch Ansäuern und Ausäthern gewonnene Ketonsäure (14 g) kristallisiert sofort. Für die Analyse wurde dieselbe noch im Vakuum destilliert und gab dann auf die Formel $C_{10}H_{18}O_3$ stimmende Zahlen:

Ber. Prozente:	C 64,47,	H 9,75.
Gef. „	„ 64,16, 64,51,	„ 9,88, 9,80.

Die Isopropylheptanonsäure bildet farblose, zugespitzte Kristalle vom Schmelzpunkt 40° und dem Siedepunkt 192° bei 20 mm Druck. Aus heißem Wasser scheidet sie sich in Form eines langsam erstarrenden Öles ab. Die Reduktion mit Natrium und Alkohol gab keine günstigen Resultate.

Die daraus dargestellte Oximidosäure kristallisiert in rundlich ausgebildeten Kristallen, schmilzt bei 75 bis 78°, wird von Säuren gespalten und ist in allen Beziehungen identisch mit der direkt aus Tetrahydrocarvon gebildeten Substanz. Die Analyse beider Präparate stimmte auf die Formel $C_{10}H_{19}NO_3$:

Ber. Prozente:	C 59,65,	H 9,52,	N 6,98.
Gef. „	„ 59,48, 60,02,	„ 9,62, 9,79,	„ 7,05, 6,66.

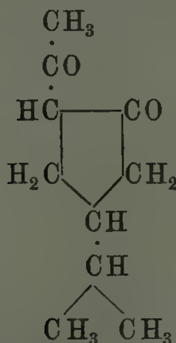
Das Präparat I war aus der reinen Ketonsäure, II aus Tetrahydrocarvon durch Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure gewonnen. Das Phenylhydrazon bildet sich beim Stehen einer mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzten, verdünnten, alkoholischen Lösung der Ketonsäure. Durch Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser werden gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 102° erhalten. Die Analyse führt auf die Formel $C_{16}H_{24}N_2O_3$:

Ber. Prozente:	C 69,50,	H 8,76,	N 10,16.
Gef. „	„ 69,38,	„ 9,10,	„ 10,16.

Die Substanz zersetzt sich beim Aufbewahren.

Der Äthylester, dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung, ist ein bei 143 bis 146° unter 12 mm Druck siedendes, farbloses Öl von süßlichem Geruch.

1-Acetyl-4-isopropylcyklopentan-2-on.
(Acetylisopropylketopentamethylen.)



Zur Darstellung dieses Ketons wurde ebenso, wie oben beim Menthon angegeben worden, verfahren, und 13 g des Esters mit 1,6 g feingeschnittenem Natrium und 8 g Xylol digeriert. Das Kupfersalz (10 g) kristallisiert in hellgrünen, verfilzten Nädelchen. Analyse für die Formel $C_{20}H_{30}O_4Cu$:

Ber. Prozente:	C 60,35,	H 7,61,	Cu 15,95.
Gef. „	„ 60,15,	„ 7,94,	„ 15,78.

Dieses Kupfersalz verhält sich genau so wie das isomere Menthonderivat und gibt mit verdünnter Schwefelsäure das freie Diketon. Zur Reinigung wurde dasselbe bei vermindertem Druck destilliert und als ein farbloses, unter 25 mm Druck bei 130 bis 132° siedendes, leicht bewegliches Öl von süßlichem Geruch erhalten. Bemerkenswert ist, daß das isomere Diketon viel niedriger, bei 115 bis 116°, siedet, es ist also die Eigenschaft der Menthonderivate, niedriger zu sieden als die Carvomenthonderivate, noch bei diesen entfernteren Abkömmlingen erhalten.

Ber. Prozente:	C 71,38,	H 9,59.
Gef. „	„ 71,07,	„ 9,83.

Das Diketon ist wie sein Isomeres mit Wasser nicht mischbar, aber löslich in verdünnter Natronlauge und organischen Lösungsmitteln. Als 1,3-Diketon gibt es in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung, die von Äther aufgenommen wird. Seine Bisulfitverbindung kristallisiert in farblosen, zugespitzten Nadeln. Das Dioxim kristallisiert beim Ausspritzen der alkoholischen Lösung in glänzenden, linsenförmigen Kristallen, die sich bisweilen zu regelmäßigen Sternen vereinigen vom Schmelzpunkt 165°.

Rückbildung der Isopropylheptanonsäure durch Hydrolyse des Diketons.

Das Diketon wird durch einstündiges Kochen mit verdünnter Kalilauge ebenso wie sein Isomeres in die ursprüngliche Ketonsäure zurückgeführt. Identifizierung: Bei 40° schmelzende Täfelchen. Das Semicarbazon schmolz bei 140 bis 142°, also etwas niedriger als das oben beschriebene, bei 152 bis 153° schmelzende, indessen ist dies ohne Belang, da die erhaltene Menge zu gering war, um eine Umkristallisation zu gestatten.

Bisnitrosotetrahydrocarvon[1]).

Das Tetrahydrocarvon gibt eine viel geringere Ausbeute an dieser Verbindung als das Menthon, indessen ließ sich dieselbe durch folgendes Verfahren[2]) bis auf 18 Proz. steigern.

50 g Tetrahydrocarvon wurden mit 33 g Äthylnitrit gemischt und dazu innerhalb von sechs Stunden 4 g Acetylchlorid unter Eiskühlung und beständigem Umrühren zugetropft, wobei die Verbindung unter Blaufärbung der Flüssigkeit und geringer Gasentwickelung allmählich Kristalle abscheidet. Am folgenden Tage wurden noch 21 g Äthylnitrit zugefügt und wieder 3 g Acetylchlorid in der nämlichen Weise zugetropft. Nach weiterem 12 stündigen Stehen in der Kälte wurden die Kristalle abfiltriert; aus der sirupförmigen Lauge konnten große Mengen der oben beschriebenen Ketonsäure gewonnen werden.

Die Kristalle wurden mit Methylalkohol gewaschen, in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Das Bisnitrosotetrahydrocarvon bildet so farblose, rhombische Täfelchen und dicke Prismen von starkem Glanz, es löst sich schwierig in Äther und kristallisiert daraus beim Verdunsten in zollangen Nadeln. Der Körper schmilzt bei 119° unter Aufschäumen. Die Analyse führt auf die Formel $C_{20}H_{34}N_2O_4$:

Analyse:	Ber. Prozente:	C 65,57,	H 9,29,	N 7,65.
	Gef. „	„ 65,68,	„ 9,70,	„ 7,80.

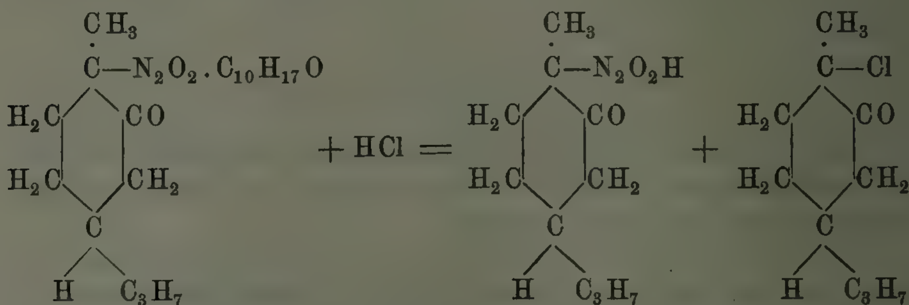
[1]) Ber. 28, 1588. — [2]) Ber. 28, 641.

Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure.

Als 5 g Bisnitrosotetrahydrocarvon in einer gläsernen Kugelmühle[1]) mit 25 g frisch bereitetem Äther-Chlorwasserstoff unter Eiskühlung durchgeschüttelt wurden, war nach einer halben Stunde Lösung eingetreten. Nach einstündigem Stehen in der Kälte wurde die Salzsäure mit Eis entfernt, und der Äther mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Das ätherische Extrakt der angesäuerten, alkalischen Lösung lieferte eine ölige Säure, welche nach der Entfernung einer beigemengten, stärkeren Säure mittelst Bicarbonat zu einer Kristallmasse erstarrte (1,3 g), welche durch Ausspritzung der alkoholischen Lösung gereinigt wurde. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{10}H_{18}N_2O_3$.

Analyse:	Ber. Prozente:	C 56,02,	H 8,47,	N 13,11.
	Gef. „	„ 56,09,	„ 8,52,	„ 13,34.

Da in dem ersten ätherischen Auszug ein gechlortes Keton gefunden wurde, verläuft also die Spaltung der Bisnitrosylsäure genau wie beim Bisnitrosomenthon:



Die Bisnitrosylsäure kristallisiert in anscheinend rechtwinkligen Blättchen, welche bei 82° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist löslich in Alkalien und in Soda, unlöslich in Bicarbonat, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes gibt mit Kupfersulfat eine hellgrüne, kristallinische Fällung.

Oximidosäure aus Bisnitrosotetrahydrocarvon.

Obgleich das gleichzeitige Auftreten der Ketonsäure und der Bisnitrosoverbindung bei der Behandlung des Menthons und des Tetrahydrocarvons mit Amylnitrit und Salzsäure es wahrscheinlich macht, daß die Bisnitrosogruppe in die Stellung 1 tritt, so lag doch noch kein

---

[1]) Bestehend aus einem mit Glaskugeln beschickten und in geeigneter Stellung von einer Turbine gedrehten Erlenmeyer-Kolben.

direkter Beweis vor. Die vorstehende Reaktion hat nun einen solchen geliefert, indem bei der Sprengung des Bisnitrosotetrahydrocarvons mit Salzsäure als Nebenprodukt die Oximidosäure erhalten wurde. Man könnte zwar einwenden, daß die von einer anderen Stelle abgespaltene Nitrosogruppe zu der Sprengung der Kette Verwendung fände, indessen ist diese Erklärung dem Gesamtverhalten gegenüber höchst unwahrscheinlich. Die Oximidosäure findet sich in dem Auszug der rohen Bisnitrosylsäure mit Bicarbonat (0,6 g). Identifizierung: Schmelzpunkt 75 bis 77°, ansteckbar durch die Oximidosäure, gibt beim Kochen mit Säuren Hydroxylamin und eine Ketonsäure, welche ein bei 151 bis 152° schmelzendes Semicarbazon liefert.

Neues Terpenon, $C_{10}H_{16}O$.

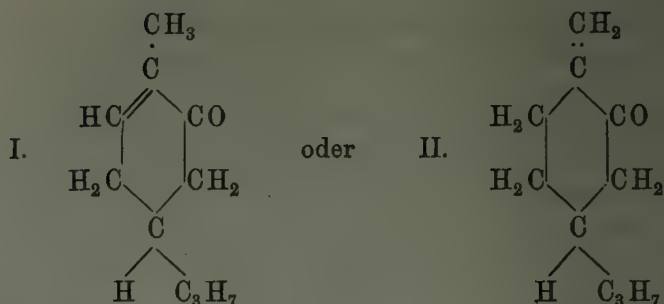
Bei der Darstellung der Bisnitrosylsäure bleibt im Äther ein gechlortes Keton zurück, welches seiner Entstehung nach das Chlor in 1 enthalten muß. Zur Abspaltung von Chlorwasserstoff wurde das ölige Keton mit Eisessig und Natriumacetat eine halbe Stunde und dann zur Zersetzung von etwa gebildeten Acetaten eine halbe Stunde nach Zusatz von Natronlauge gekocht. Das Keton wurde nach dem Übertreiben mit Wasserdampf getrocknet und fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 233 bis 235° korr. über. Der Geruch ist kümmelähnlich, Ausbeute aus 15 g Bisnitrosoverbindung im ganzen 8 g. Gegen Permanganat verhält es sich ungesättigt. Das Semicarbazon kristallisiert aus Alkohol bei vorsichtigem Wasserzusatz in sternförmig verwachsenen, schräg abgestutzten Prismen und Nädelchen. Die Analyse zeigte, daß hierbei eine Wasseraufnahme stattgefunden, indem sie für die Formel $C_{11}H_{21}N_3O_2$ stimmte:

Analyse:	Ber. Prozente:	C 58,08,	H 9,31.
	Gef. „	„ 58,24, 58,32,	„ 9,57, 9,57.

Der Schmelzpunkt wurde bei 222 bis 223° gefunden (Baeyer 224°).

Baeyer hatte bestimmt erwartet, daß dieses Keton mit dem Carvotanaceton identisch sein würde [1]). Es ist dieses aber nicht der Fall, da der Siedepunkt etwas höher liegt, und Wallach neuerdings den von Baeyer gefundenen Schmelzpunkt des Semicarbazons des Carvotanacetons 177 bis 178° [2]) bestätigt hat. Am meisten Ähnlichkeit hat das neue Keton noch mit dem Carvenon Wallachs, welches bei 233° siedet und ein bei 200 bis 201° schmelzendes Semicarbazon liefert (Wallach, l. c.). Dieses Semicarbazon enthält aber kein aufgenommenes Wasser nach Wallachs Analyse. Das Keton scheint demnach mit keinem bekannten identisch zu sein, was deshalb besonders interessant ist, weil ihm nach dem Stande unserer Kenntnisse die Formel

[1]) Ber. 28, 1589. — [2]) Ber. 28, 1959.



zugeschrieben werden muß.

Leider war die mir zu Gebote stehende Menge zu gering, um weitere Versuche mit dem Körper anzustellen, jedoch ist zu bemerken, daß der hohe Siedepunkt, sowie die Wasseraufnahme bei der Semicarbazonbildung eher für die Formel II spricht, wonach das neue Keton das Pulegon der Carvonreihe wäre.

Darstellung der Isopropylheptanonsäure durch direkte Oxydation des Tetrahydrocarvons.

Die schlechte Ausbeute an Ketonsäure vermittelst der Amylnitritmethode veranlaßte mich, das Tetrahydrocarvon mit Permanganat zu oxydieren. 10 g Keton wurden bei 40 bis 45° mit allmählich zugesetzter 4 proz. Permanganatlösung oxydiert, was zwei Tage in Anspruch nahm. Hieraus wurden 4,5 g Semicarbazon erhalten, also die anderthalbfache Menge des auf dem anderen Wege gewonnenen. Schmelzpunkt des Semicarbazons 152 bis 153°.

Analyse:	Ber. Prozente:	N	17,31.
	Gef. „	„	17,39.

Oxydation des Tetrahydrocarvons zu Isopropylbernsteinsäure.

Bei kräftiger Oxydation des Tetrahydrocarvons mit Permanganat bildet sich Isopropylbernsteinsäure. 10 g Tetrahydrocarvon wurden mit 50 Tln. Sodalösung zum Sieden erhitzt und 5 proc. Permanganatlösung bis zum Stehenbleiben der roten Farbe eingetropft, wozu 105 g Permanganat und zwei Stunden Zeit erforderlich waren. Die in üblicher Weise erhaltene Säure erstarrte nach dem Verjagen der flüchtigen Säuren zu einem Kristallkuchen von 5 g Gewicht. Die Säure wurde nach den Angaben Kachlers[1]) durch das Kalksalz gereinigt und mit Tierkohle entfärbt. Sie bildete kurze, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Prismen vom Schmelzpunkt 114 bis 115°. Bei der von mir nach Kachlers Vorschrift aus Camphersäure dargestellten Probe fand

[1]) Lieb. Ann. **169**, 168.

ich den Schmelzpunkt 115 bis 116°. Im übrigen stimmten ebenfalls alle anderen Eigenschaften überein.

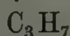
Ebenso entsteht die Isopropylbernsteinsäure, wenn man das erste Oxydationsprodukt des Tetrahydrocarvons, die Ketonsäure, in der eben beschriebenen Weise oxydiert. Die so erhaltene Säure zeigt aber einen etwas zu niedrigen Schmelzpunkt und einen zu hohen Kohlenstoffgehalt, was auf eine Beimengung von Isopropylglutarsäure oder Isopropyladipinsäure hindeutet. Daß letztere Säure nicht erhalten wurde, ist bemerkenswert, da Manasse und Rupe[1]) bei der Oxydation von Menthon β-Methyladipinsäure in beinahe quantitativer Ausbeute erhalten haben.

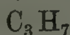
Um die Isopropyladipinsäure zu erhalten, habe ich schließlich die Ketonsäure mit Bromnatron behandelt und neben Bromoform eine ölige Säure erhalten, die beginnende Kristallisation zeigte. Es fehlte mir aber an Zeit, diese Säure genauer zu studieren.

Die Beziehungen dieser Säuren zueinander ergeben sich aus folgenden Formeln:


$$CH_3COCH_2CH_2CHCH_2CO_2H$$

$$C_3H_7$$
Ketonsäure


$$CO_2HCH_2CH_2CHCH_2CO_2H$$

$$C_3H_7$$
β-Isopropyladipinsäure


$$CO_2HCH_2CHCO_2H$$

$$C_3H_7$$
Isopropylbernsteinsäure

---

231. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Fünfzehnte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 29, 326 [1896].)

Über α-Pinonsäure.

In der dreizehnten Mitteilung[2]) habe ich angegeben, daß bei der Oxydation des Pinens mittelst Permanganat bei niedriger Temperatur die kristallisierende α-Pinonsäure entsteht. Seitdem habe ich beobachtet, daß die Bildung dieser Säure viel glatter erfolgt, wenn man eine Permanganatlösung von 30° mit dem Pinen bis zur Entfärbung der ersteren durchschüttelt. Die fraktionierte Destillation ist bei diesem Verfahren unnötig. Noch glatter gewinnt man diese Säure bei Anwendung einer angesäuerten Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, so daß

[1]) Ber. 27, 1818. — [2]) Ber. 29, 22.

man imstande ist, einige Tropfen Rohpinen in fünf Minuten in farblose kristallisierte α-Pinonsäure überzuführen. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß die α-Pinonsäure ein direktes Oxydationsprodukt des Pinens ist. Damit stimmt das Verhalten der α-Pinonsäure gegen Schwefelsäure vollständig überein, indem dieselbe durch dieses Reagens unter Wasseraufnahme genau in derselben Weise verändert wird, wie das Pinen bei der Bildung des Terpineols.

Umlagerung der α-Pinonsäure in das isomere Lacton von Wallach.

Erhitzt man α-Pinonsäure mit 10 Tln. 50 proz. Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbade, so nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Färbung mit grüngelber Fluorescenz an. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird darauf mit Tierkohle entfärbt und mit Ammonsulfat gesättigt, wobei sich ein dicker Kristallbrei bildet. Durch Ausschütteln mit Chloroform und Umkristallisieren aus Wasser erhält man große Prismen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 63 bis 65° und von der gleichen Zusammensetzung wie die der α-Pinonsäure.

Die Analyse führt nämlich zu der Formel $C_{10}H_{16}O_3$:

Ber. Prozente:	C 65,22,	H 8,70.
Gef. „	„ 65,12,	„ 8,79.

Die Ausbeute ist quantitativ, und die Substanz erwies sich als identisch mit dem von Wallach durch Oxydation des Terpineols erhaltenen Lacton, für welches Tiemann und Semmler[1]) die Formel des Methylketons einer homologen Terpenylsäure aufgestellt haben.

Was die Formulierung der α-Pinonsäure betrifft, so erinnere ich daran, daß meine erwähnten Untersuchungen zu der Annahme eines Trimethylenringes oder eines Tetramethylenringes im Pinen geführt haben. Ich habe wegen der Beständigkeit der Pinsäure die Annahme eines Tetramethylenringes für wahrscheinlicher erklärt, indessen lege ich darauf keinen besonderen Wert, weil die Untersuchungen von E. Buchner[2]) gezeigt haben, daß gewisse Derivate des Trimethylens, wie z. B. die 1,2-Dicarbonsäure, der Sprengung des Trimethylenringes einen enormen Widerstand entgegensetzen.

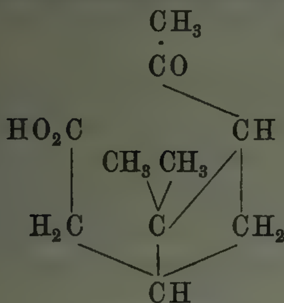
Die α-Pinonsäure verhält sich gegen 50 proz. Schwefelsäure ganz ähnlich, wie die 1,1-Dicarbonsäure des Trimethylens, welche nach Fittig und Roeder[3]) durch zwei Minuten langes Sieden mit 50 proz. Schwefelsäure unter Aufspalten des Ringes in Carbobutyrolactonsäure übergeht, und es liegt daher kein Grund gegen die Annahme eines Trimethylenringes in der α-Pinonsäure vor, wenn auch ihr Oxydationsprodukt — die Pinsäure — durch zweistündiges Kochen mit 50 proz. Schwefelsäure nicht verändert wird, da die Pinsäure sich ja ähnlich verhalten könnte,

---

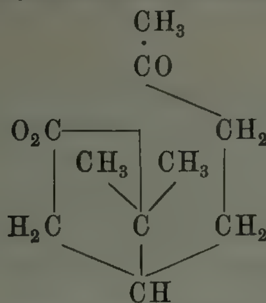
[1]) Ber. 28, 1778. — [2]) Lieb. Ann. 284, 200. — [3]) Lieb. Ann. 227, 21.

wie die 1,2-Dicarbonsäure von Buchner. Die Beantwortung dieser Frage bleibt daher Gegenstand weiterer Forschung, und ich werde im folgenden nur der Einfachheit wegen die früher benutzte Tetramethylenformel wieder anwenden.

Die unter Sprengung des Ringes erfolgende Umlagerung der α-Pinonsäure in das Lacton läßt sich demnach folgendermaßen formulieren:



α-Pinonsäure



Lacton von Wallach

Wegen dieses Verhaltens der α-Pinonsäure ist klar, daß man bei der Oxydation derselben in saurer Lösung Oxydationsprodukte des isomeren Lactons erhalten kann, z. B. bei der Behandlung mit Chromsäure, welche nach meinen Beobachtungen ebenso hydrolytisch wirkt wie die Schwefelsäure.

Oxydation der α-Pinonsäure mit Salpetersäure.

Obgleich die α-Pinonsäure eine auffallende Beständigkeit gegen Permanganat selbst in saurer Lösung zeigt, wird sie von verdünnter Salpetersäure bei Siedetemperatur außerordentlich leicht oxydiert.

Trägt man fein verteilte α-Pinonsäure in Quantitäten von circa $^1/_3$ g in ein bis nahe zum Sieden erhitztes Gemisch von 10 Tln. konzentrierter Salpetersäure und 10 Tln. Wasser ein, so findet ein starkes Aufschäumen statt.

Man wartet mit dem weiteren Eintragen solange, bis dieses nachgelassen hat und erhält schließlich die Flüssigkeit bei derselben Temperatur, bis die Gasentwickelung fast ganz aufhört. Dampft man nun die Salpetersäure — schließlich unter mehrmaligem Zusatz von wenig Wasser — in einer Kristallisationsschale auf dem Wasserbade ab, so erhält man einen farblosen Sirup, welcher auf Zusatz von wenig 50 proz. Schwefelsäure kristallinisch erstarrt. Der Kristallkuchen wird nun auf einen Tonteller gebracht, mit derselben Schwefelsäure angerührt und wieder auf Ton gestrichen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig heißem Wasser erhält man eine Kristallmasse, welche an Äther Pinsäure abgibt, während etwas Terebinsäure zurückbleibt. Reinigung durch das Kupfersalz. Schmelzpunkt circa 102°.

Analyse für die Formel $C_9H_{14}O_4$:

Ber. Prozente:	C 58,06,	H 7,53.
Gef. „	„ 58,06,	„ 7,73.

Daneben findet sich noch Oxalsäure. Die Bildung der Pinsäure bei der Oxydation der α-Pinonsäure mit Salpetersäure ist insofern von Wichtigkeit, als sie zeigt, daß bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natron auf die α-Pinonsäure keine Umlagerung eintritt. Die Pinsäure enthält daher denselben Ring wie die α-Pinonsäure.

Oxypinsäure.

Die außerordentliche Beständigkeit der Pinsäure — sie kann ohne eine Veränderung zu erleiden kurze Zeit mit rauchender Salpetersäure gekocht werden — läßt einen direkten Abbau durch Oxydation als ein mißliches Unternehmen erscheinen, wenn es sich darum handelt, die Konstitution der Säure zu ermitteln. Ich habe daher versucht, zunächst ein Hydroxyl in dieselbe einzuführen, um sie dadurch reaktionsfähiger zu machen.

Die Pinsäure wurde zunächst nach der Methode, welche ich zur Darstellung der Monobromhexahydroterephtalsäure angewendet habe, in eine Monobrompinsäure verwandelt. Die Säure wurde mit 2 Mol. Fünffachchlorphosphor in einem Einschmelzrohr bis zur Beendigung der Reaktion behandelt, dann die nötige Menge Brom in einem Glaskügelchen zugegeben, das Rohr zugeschmolzen und das Kügelchen zertrümmert. Nach vierstündigem Erhitzen auf 100° war die Farbe des Broms verschwunden, die Masse wurde nun mit Eiswasser behandelt und das ölige Chlorid mit Ameisensäure in die Säure verwandelt. Die gebromte Säure wurde nun entweder in Eisessiglösung mit essigsaurem Silber behandelt und das gebildete Acetat mit Kali verseift oder direkt mit Barytwasser gekocht. In beiden Fällen resultierte dieselbe Säure, welche in gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 193 bis 194° aus Wasser kristallisiert. Die Analyse führte zu der Formel einer Oxypinsäure $C_9H_{14}O_5$:

Analyse:	Ber. Prozente:	C 53,47,	H 6,93.
	Gef. „	„ 53,18,	„ 6,98.

In Wasser ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Die Lösung fällt essigsaures Kupfer in der Kälte nicht, in der Wärme tritt eine Trübung ein, die beim Erkalten wieder verschwindet.

Die Pinsäure verhält sich bei der Bildung der Oxypinsäure also ähnlich wie die Camphersäure, nur mit dem Unterschiede, daß sie als Oxysäure ebensowenig ein Lacton bildet, wie sie selbst auch kein Anhydrid zu geben imstande ist. Ein weiteres Studium derselben wird hoffentlich Licht auf die Konstitution der Pinsäure werfen.

Herrn Dr. Villiger sage ich für seine treffliche Hilfe bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

232. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Sechzehnte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 29, 1078 [1896].)

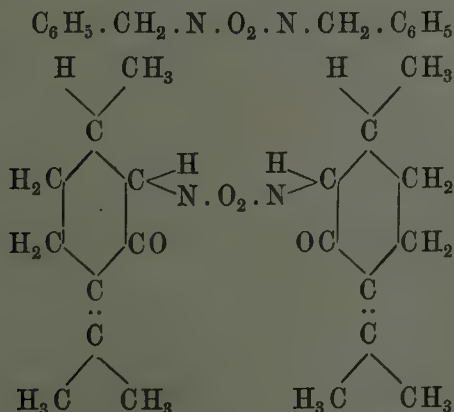
Mit Bertram Prentice: Beiträge zur Geschichte des Pulegons.

In einer Mitteilung über denselben Gegenstand haben Baeyer und Henrich ein neues Derivat des Pulegons, das Nitrosopulegon, beschrieben [1]). Da dieser Körper ein auffallendes Verhalten gegen Alkalien zeigte, haben wir die Untersuchung weiter fortgesetzt. Es hat sich dabei herausgestellt, daß derselbe zu der Klasse der Bisnitrosoverbindungen gehört, aber insofern von den bisher bekannten abweicht, als er bei der Spaltung sowohl eine Bisnitrosylsäure als auch ein Oxim zu liefern imstande ist, während die früher untersuchten Glieder dieser Reihe entweder — falls sie tertiär waren — selbstverständlich nur die Bisnitrosylsäure, oder — wenn sekundär — nur Oxime geliefert haben.

Das Bisnitrosopulegon wird nämlich von Salzsäure mit größter Leichtigkeit in eine Bisnitrosylsäure und ein chlorhaltiges, aber stickstofffreies Produkt gespalten. Alkalien führen es dagegen augenblicklich in ein Produkt über, welches dem ganzen Verhalten nach ein Orthoisonitrosoketon sein dürfte. Allerdings gelang es nicht, nach bekannten Methoden daraus ein Orthodiketon darzustellen, da immer Verharzung eintrat, indessen erklärt sich dieses Verhalten wohl zur Genüge durch das Vorhandensein einer benachbarten Doppelbindung.

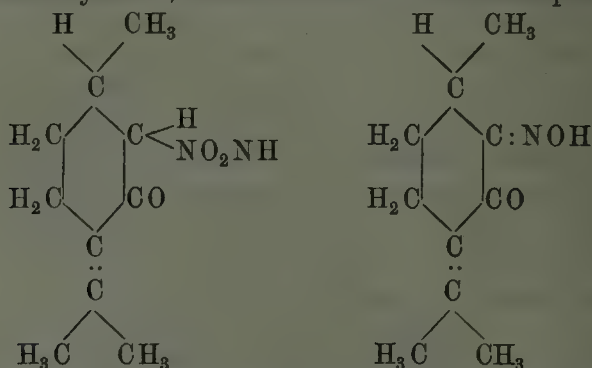
Betrachtet man nun diese Reaktionen vom Standpunkte der Semmlerschen Formel aus, welche durch die neuesten Untersuchungen von Wallach [2]) eine weitere Stütze gefunden hat, so gelingt es, für das auffallende Verhalten des Bisnitrosopulegons eine befriedigende Erklärung zu geben. Zu diesem Zweck stellen wir die Formeln des Bisnitrosopulegons und des Bisnitrosobenzyls von Behrend und König [3]) nebeneinander.

$C_6H_5 . CH_2 . N . O_2 . N . CH_2 . C_6H_5$



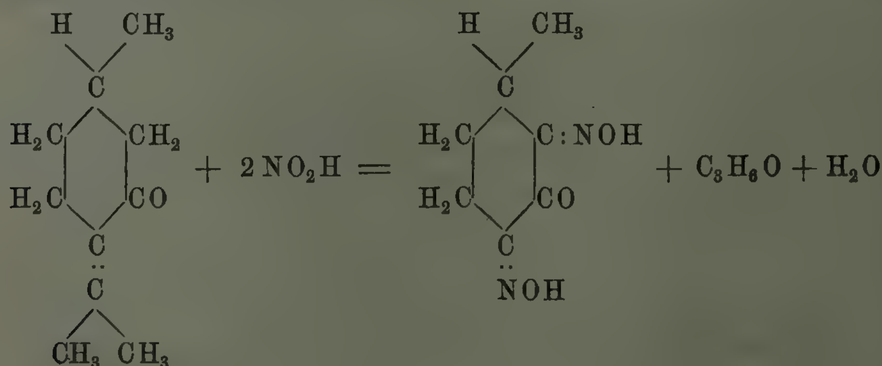
[1]) Ber. 28, 652. — [2]) Lieb. Ann. 289, 337. — [3]) Lieb. Ann. 263, 212.

In dem Bisnitrosobenzyl ist die Bisnitrosogruppe — NO_2N — auf beiden Seiten sehr fest mit Kohlenwasserstoffgruppen verbunden, es kann daher nicht auffallen, daß die Sprengung nur in der Mitte erfolgt, welche wahrscheinlich zunächst zu einer wahren sekundären Nitrosoverbindung führt, die dann spontan in eine Isonitrosoverbindung — das Benzaldoxim — übergeht. Im Bisnitrosopulegon ist dagegen die Bisnitrosogruppe an ein der Ketongruppe benachbartes Methylen gebunden, dessen Wasserstoffatome bekanntlich sehr beweglich sind. Es genügt daher zur Erklärung der Bildung einer sekundären Bisnitrosylsäure, anzunehmen, daß der Anheftepunkt der Bisnitrosogruppe der Salzsäure gegenüber lockerer ist, als das innere Gefüge der Bisnitrosogruppe. So erklärt sich ungezwungen die Spaltung des Bisnitrosopulegons durch Säuren in Bisnitrosylsäure, durch Alkalien in Isonitrosopulegon:

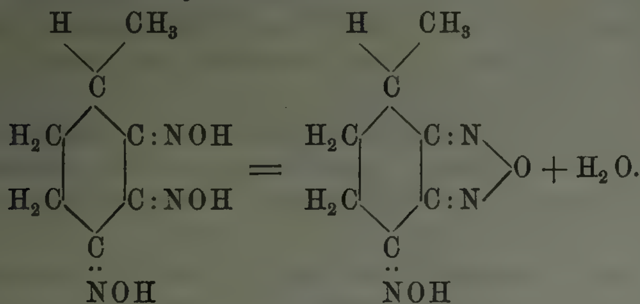


Wenn man das Nitrosochlorid energischer einwirken läßt, so wird die Gruppe C_3H_6, wahrscheinlich als Aceton, abgespalten und durch die Isonitrosogruppe ersetzt, ein Verhalten, welches, nach den oben angeführten Versuchen Wallachs über die Hydrolyse des Pulegons in Aceton und ein Keton mit 7 Atomen Kohlenstoff, nicht auffallen kann. Der so entstandene Körper ist ein Dioxim. Es folgt dies aus der Bildung eines Diacetats und der ziemlich großen Löslichkeit der Substanz in den Lösungsmitteln mit Wahrscheinlichkeit, da die Bisnitrosoverbindungen sich meist durch große Schwerlöslichkeit auszeichnen.

Die Bildung des Dioxims aus dem Pulegon erklärt sich folgendermaßen:



Das Dioxim liefert endlich mit Hydroxylamin ein Trioxim, welches aber in Form eines Anhydrids auftritt:



Experimenteller Teil.

Bisnitrosopulegon.

Ein Gemisch von 50 g Pulegon, 50 g Ligroin und 25 g Amylnitrit wird mit 10 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Unter Erwärmung, die durch Abkühlen mit Eiswasser möglichst verhindert werden muß, scheiden sich fast sofort farblose, feine Nadeln ab, die nach 10 Minuten abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und auf eine Tonplatte gebracht wurden. Wenn man die ursprüngliche Flüssigkeit während des Filtrierens durch Anwendung eines Kältegemisches möglichst kalt erhält, kann man diese Operation mehrmals wiederholen, indem man 10 Tropfen Salzsäure von neuem zusetzt und abfiltriert, sowie die Menge der ausgeschiedenen Nadeln nicht mehr zunimmt. Auf diese Weise konnten aus 50 g Pulegon 6 g oder 10 Proz. an Bisnitrosopulegon in Form sehr feiner, weißer Nadeln gewonnen werden.

Die Mutterlauge, welche bei einer gut geleiteten Operation eine hellgrüne Farbe besitzt, kann noch beträchtliche Mengen des weiter unten beschriebenen Dioxims liefern. Zu diesem Zwecke wird sie im Kältegemisch zunächst sehr gut abgekühlt, weil sonst starke Erwärmung unter Gasentwickelung eintritt, was zur Folge hat, daß nichts Kristallinisches mehr abgeschieden werden kann. Setzt man nun noch abwechselnd kleinere Portionen Amylnitrit — im ganzen 25 g — und 10 Tropfen Salzsäure hinzu, so scheiden sich körnige Kristalle ab, die abfiltriert und mit Ligroin gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 15 g aus 50 g Pulegon oder 26 Proz.

Das Bisnitrosopulegon ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, etwas löslich in Alkohol und Chloroform. Zur Entfernung einer geringen Menge eines chlorhaltigen Körpers wurde es mit wenig Chloroform angerieben, auf ein Filter gebracht und wiederholt mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum gab es bei der Analyse genau auf die Formel $C_{20}H_{30}N_2O_4$ stimmende Zahlen:

Ber. Prozente:	C 66,29,	H 8,28,	N 7,73.
Gef. „	„ 66,11,	„ 8,47,	„ 8,02.

Isonitrosopulegon.

Bisnitrosopulegon wird unter starker Wärmeentwickelung von Natronlauge augenblicklich in Isonitrosopulegon verwandelt. Da hierbei aber ein Teil der Substanz verharzt wird, empfiehlt es sich, Ammoniak anzuwenden und folgendermaßen zu verfahren. 5 g Bisnitrosopulegon werden mit Äther übergossen, 5 bis 10 Tropfen Ammoniak hinzugefügt und stehen gelassen. Wenn alles gelöst ist, wird die ätherische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und zum Verdunsten hingestellt. Das so erhaltene kristallinische, aber noch etwas schmierige Isonitrosopulegon wird in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und durch fraktioniertes Ausfällen mit Kohlensäure gereinigt. Isonitrosopulegon kristallisiert in strohfarbenen, kurzen Nadeln, welche sich bei 122 bis 127° zersetzen. Es ist löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin und kaltem Wasser und kann am besten aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und wird durch Kohlensäure ausgefällt.

Die Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_{15}NO_2$:

Ber. Prozente:	C 66,29,	H 8,28,	N 7,73.
Gef. „	„ 66,22,	„ 8,40,	„ 8,04.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure gibt das Isonitrosopulegon perlmutterglänzende stickstoffhaltige Blättchen, welche wegen der geringen Ausbeute — 10 Proz. — nicht untersucht werden konnten.

Pulegondioximhydrat.

Um zu zeigen, daß in dem Isonitrosopulegon noch eine Ketongruppe enthalten ist, wurde dasselbe mit Hydroxylamin behandelt unter Zusatz von Alkohol und Bicarbonat. Nach dem Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade kristallisierte das Dioxim aus. Dasselbe ist in Ammoniak nicht löslich, wohl aber in Natronlauge und wird durch Kohlensäure aus dieser Lösung in langen, prismatischen Nadeln gefällt. In Lösungsmitteln ist es schwer löslich, am leichtesten noch in Eisessig.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Wasser ausgekocht und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{18}N_2O_3$, das Dioxim nimmt daher ein Molekül Wasser auf, genau wie das Pulegonoxim, wodurch bewiesen wird, daß Bisnitrosopulegon und Isonitrosopulegon Derivate des unveränderten Pulegons sind.

Ber. Prozente:	C 56,07,	H 8,41,	N 13,08.
Gef. „	„ 55,86,	„ 8,57,	„ 13,11.

Pulegonbisnitrosylsäure.

Als Bisnitrosopulegon mit dem siebenfachen Gewicht Äther, der bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt war, übergossen wurde,

löste es sich in kurzer Zeit auf. Die Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen, mit mehr Äther aufgenommen und mit Sodalösung behandelt. Aus letzterer fällte Salzsäure die Bisnitrosylsäure in schönen glänzenden Blättchen. Durch Umkristallisieren aus viel kochendem Ligroin wird sie in feinen, farblosen, bei 115 bis 116° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Substanz enthält kein Chlor, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, löslich in heißem Wasser und heißem Ligroin, schwer löslich in den beiden letzteren Lösungsmitteln in der Kälte.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_3$:

Ber. Prozente:	C 56,6,	H 7,54,	N 13,2.
Gef. „	„ 56,64,	„ 7,67,	„ 13,46.

Die Pulegonbisnitrosylsäure zeigt die für die Bisnitrosylsäuren charakteristische Reaktion, indem sie, in Soda gelöst, auf Zusatz von unterchlorigsaurem Natron einen aus Nadeln bestehenden Niederschlag gibt, der sich wie Bisnitrosopulegon verhält.

Chlorpulegon.

Die ätherische Flüssigkeit, welche durch Sodalösung von der gebildeten Bisnitrosylsäure befreit war, hinterließ beim Verdunsten ein zum Teil kristallinisch erstarrendes Öl. Die Kristalle wurden auf Ton gebracht und aus Alkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich waren, umkristallisiert. Die erhaltenen langen Nadeln schmelzen bei 124 bis 125°, sind im Wasser unlöslich, leicht löslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Menge war zu gering für eine Analyse und weitere Untersuchung, indessen ist kein Zweifel vorhanden, daß es ein in der Stellung 2 chloriertes Pulegon oder ein Chlorhydrat dieser Verbindung ist.

Diisonitroso-methylcyklohexanon.

Dieser Körper, welcher, wie oben beschrieben, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Bisnitrosopulegons gewonnen wird, ist in heißem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten in warzigen Massen ab. Zur Reinigung wurde derselbe in Eisessig gelöst, und die nach dem Verdunsten des Eisessigs über Kalk erhaltene Kristallmasse zuerst mit Ligroin und dann mit Äther gewaschen. Beim Erhitzen fängt er bei 170° an sich zu bräunen und zersetzt sich bei 190°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_{10}N_2O_3$:

Ber. Prozente:	C 49,41,	H 5,88,	N 16,47.
Gef. „	„ 49,11, 49,59,	„ 5,78, 6,08,	„ 16,59, 16,53.

Der Körper ist daher nicht ein Derivat des Pulegons, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach eine Diisonitrosoverbindung des von Wallach

durch Hydrolyse des Pulegons erhaltenen Methylcyklohexanons [1]). Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung.

Diacetat des Diisonitroso-methylcyklohexanons.

Als der Körper mit Essigsäureanhydrid fünf Minuten gekocht wurde, hinterblieb nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids eine kristallinisch erstarrende Masse, die nach dem Aufbringen auf eine Tonplatte in Chloroform gelöst und mit Ligroin gefällt wurde. Es wurden so strohfarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 125 bis 130° erhalten, die leicht in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Äther, in Ligroin nicht löslich sind.

Die Analyse führte zu der Formel eines Diacetats $C_{11}H_{14}N_2O_5$.

Ber. Prozente:	C 51,96,	H 5,51,	N 11,02.
Gef. „	„ 51,83,	„ 5,71,	„ 11,25.

Anhydrid des Triisonitroso-methylcyklohexans.

Wenn die oben beschriebene Substanz wirklich die Diisonitrosoverbindung eines Ketons ist, mußte sie mit Hydroxylamin eine Triisonitrosoverbindung geben. Dies ist nun auch wirklich der Fall.

Als die Diisonitrosoverbindung in Alkohol gelöst und mit salzsaurem Hydroxylamin und Bicarbonat über Nacht stehen gelassen wurde, kristallisierte nach dem Verdunsten des Alkohols ein neuer Körper in langen Nadeln aus. Er ist in Natronlauge leicht, in Ammoniak schwerer löslich und wird durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung ausgefällt. In heißem Wasser ist er löslich und scheidet sich beim Abkühlen in langen, farblosen Nadeln ab, leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin, schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 128 bis 129°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_9N_3O_2$, welche dem Anhydrid eines Trioxims entspricht:

Ber. Prozente:	C 50,3,	H 5,38,	N 25,15.
Gef. „	„ 50,5,	„ 5,53,	„ 25,24.

Acetat des Anhydrids des Triisonitroso-methylcyklohexans.

Die eben beschriebene Substanz lieferte beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetat. Nach einstündigem Kochen wurde das Essigsäureanhydrid durch mehrmaliges Eindampfen mit Alkohol verjagt, und der kristallinische Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Die in feinen, farblosen Nadeln sich ausscheidende Substanz besitzt den Schmelzpunkt 139 bis 140° und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroin.

---

[1]) Lieb. Ann. **289**, 338.

Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_{11}N_3O_3$:

Ber. Prozente: C 51,67, H 5,26, N 20,09.
Gef. „ „ 51,27, „ 5,40, „ 20,31.

---

233. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

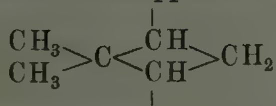
Siebzehnte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 29, 1907 [1896].)

Erster Abschnitt: Über α-Pinonsäure.

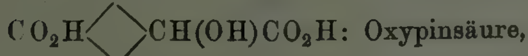
In der dreizehnten und fünfzehnten Mitteilung[1]) habe ich ein Oxydationsprodukt des Pinens — die α-Pinonsäure — beschrieben und Versuche mitgeteilt, welche den Zweck hatten, durch Abbau derselben ihre Konstitution zu bestimmen. Das erste Oxydationsprodukt der α-Pinonsäure ist die Pinsäure, welche wegen ihrer großen Beständigkeit einem direkten weiteren Abbau durch Oxydation Schwierigkeiten in den Weg legt. Ich habe daher am Schlusse der fünfzehnten Mitteilung vorläufige Versuche erwähnt, welche durch Einführung von Brom und Ersatz desselben durch Hydroxyl zu einer Oxypinsäure führten, von der zu erwarten stand, daß sie leicht der Oxydation zugänglich sein würde. Diese Erwartung hat sich auch bestätigt, und ich lasse deshalb hier die genauere Beschreibung der gebromten Pinsäure und der Oxypinsäure folgen, sowie die Oxydationsprodukte der letzteren, den Aldehyd der Norpinsäure und die Norpinsäure selbst.

Die Untersuchung hat ergeben, daß die Pinsäure die Gruppe $\ldots CH_2.CO_2H$ enthält, indem es gelang, aus dem Monobromderivat der Säure eine α-Oxysäure darzustellen, welche durch Abspaltung von Kohlensäure in einen Aldehyd und in die zugehörige Säure verwandelt werden konnte. Unter Zugrundelegung der von mir l. c. S. 14[2]) aufgestellten Formel der Pinsäure lassen sich diese Körper folgendermaßen formulieren, wenn man der Kürze halber die Gruppe des Dimethyltetramethylens



mit dem Zeichen ◇ bezeichnet:









---

[1]) Ber. 29, 22, 326. — [2]) Bd. II, S. 434 dieser Sammlung.

Experimenteller Teil.

Monobrompinsäure.

Je 30 g bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Pinsäure wurden fein gepulvert und mit 34,5 g Dreifachbromphosphor in dem von Volhard angegebenen Bromierungsapparat zusammengebracht. Als nach zweistündigem Stehen in der Kälte die Masse dünnflüssig geworden war, wurden allmählich 50 g Brom zugetropft. Hierauf wurde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis alles Brom verschwunden war, was zwei bis drei Stunden dauerte. Das erhaltene Bromid wurde nach Volhards Vorschrift in siedendes Wasser eingetragen, die Flüssigkeit heiß filtriert und mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein Öl, das allmählich kristallinisch erstarrt. Die kristallisierte Bromsäure wurde nicht näher untersucht, da die Reinigung Schwierigkeiten machte.

Oxypinsäure, $C_9H_{14}O_5$.

Zur Darstellung der Oxypinsäure wurde die gebromte Säure drei Stunden mit einer Lösung von 3 Mol. kristallisiertem Barythydrat in dem fünffachen Gewicht Wasser gekocht, aus der abfiltrierten Flüssigkeit das Baryum mit Schwefelsäure genau ausgefällt, die Bromwasserstoffsäure durch kohlensaures Silber entfernt und die filtrierte Flüssigkeit vom gelösten Silber mittelst Schwefelwasserstoff befreit. Die nach dem Eindampfen zur Sirupkonsistenz auskristallisierte Oxypinsäure wurde von der dickflüssigen Mutterlauge abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 36 Proz. der angewandten Pinsäure.

Die Säure schmilzt bei 193 bis 194°, ist in kaltem Wasser schwer löslich und kristallisiert beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung in dicken Tafeln mit rhombischen Umrissen. In Äther ist sie schwer, in Alkohol leicht löslich, die Analyse ist schon l. c. S. 329 [1]) mitgeteilt. Die Titrierung ergab: 0,1601 g Substanz brauchten 15,75 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, berechnet für eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_5$: 15,85 ccm. Charakteristisch für die Säure ist, daß Kupferacetat, wie schon l. c. angegeben, in der Kälte keinen Niederschlag, in der Wärme eine beim Abkühlen wieder verschwindende Trübung hervorruft. Die Oxypinsäure ist gegen Salpetersäure sehr beständig, von Chromsäure wird sie zu Norpinsäure unter Entwickelung von Kohlensäure oxydiert. Bleisuperoxyd gibt den Aldehyd der Norpinsäure.

Aldehyd der Norpinsäure.

Liebig und Wöhler haben die Harnsäure mit Bleisuperoxyd zu Allantoin, dem Diureïd des Halbaldehyds der Oxalsäure, oxydiert.

[1]) Bd. II, S. 460 dieser Sammlung.

Liebig[1]) hat viel später die Äpfelsäure durch Kochen mit Braunstein in wässeriger Lösung in Aldehyd verwandelt. Der letztere Vorgang ist wohl so zu interpretieren, daß auch zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure entsteht, welcher dann bei der Temperatur des siedenden Wassers in Kohlensäure und Aldehyd zerfällt.

In analoger Weise gibt nun die Oxypinsäure beim Kochen der wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd neben Kohlensäure den Aldehyd der Norpinsäure, wodurch der strenge Beweis geliefert ist, daß in der Pinsäure die Gruppe $\ldots CH_2 . CO_2H$ enthalten ist. Voraussichtlich dürfte übrigens diese Methode der Überführung einer α-Oxysäure in eine Aldehydsäure allgemeinerer Anwendung fähig sein.

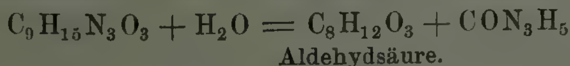
31 g Oxypinsäure wurden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, 20 g Eisessig hinzugefügt, um die Bildung von Bleisalzen zu verhindern, und dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade im Verlauf von einer halben Stunde 74 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen zugesetzt. Bei jedem Zusatz tritt ein starkes Aufschäumen ein, das sich noch kurze Zeit fortsetzt. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung wurde die Flüssigkeit abgesaugt, das Blei durch Schwefelsäure genau ausgefällt und nach dem Zusatz von Ammonsulfat mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein essigsäurehaltiges, dickes, in Wasser leicht lösliches Öl, das keine Neigung zum Kristallisieren zeigte. Da es sich ferner ergab, daß die Substanz sehr veränderlich ist, wurde kein Versuch gemacht, sie zu analysieren, sondern ihre Zusammensetzung aus der des leicht kristallisierenden Semicarbazons erschlossen.

Semicarbazon des Halbaldehyds der Norpinsäure.

Bringt man die Substanz in wässeriger Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und essigsaurem Kali zusammen, so tritt sehr bald eine Ausscheidung von Kristallen ein. Beim Umkristallisieren derselben aus heißem Wasser scheidet sich das Semicarbazon in konzentrisch gruppierten Tafeln aus, welche bei 188 bis 189° unter Gasentwickelung schmelzen. Die Analyse ergab für die Formel $C_9H_{15}N_3O_3$ stimmende Zahlen:

Ber. Prozente:	C 50,70,	H 7,04.
Gef. „	„ 50,56,	„ 7,06.

Hieraus ergibt sich für die Aldehydsäure nach folgender Gleichung die Zusammensetzung:



$$C_9H_{15}N_3O_3 + H_2O = C_8H_{12}O_3 + CON_3H_5$$

Aldehydsäure.

Daß die Säure eine Aldehyd- und keine Ketonsäure ist, geht daraus hervor, daß Chromsäuremischung und Kaliumpermanganat schon in der Kälte sofort die zugehörige zweibasische Säure erzeugen, und daß sie ammoniakalisches Silber unter Bildung eines Spiegels reduziert. Ein

[1]) Lieb. Ann. **113**, 15.

weiterer Beweis für das Vorhandensein einer Aldehydgruppe würde die Bildung einer Nitrilsäure durch Behandlung des Oxims mittelst Essigsäureanhydrid sein. Es wurde in der Tat auf diesem Wege eine geringe Menge einer kristallisierten Säure erhalten, welche sich wie eine Nitrilsäure der Norpinsäure verhielt. Indessen wurde diese Reaktion nicht weiter verfolgt, weil die obigen Beweise für die Aldehydnatur als ausreichend erschienen.

Norpinsäure.

Die Oxypinsäure wird von Chromsäure zu Norpinsäure oxydiert, indessen ist die Ausbeute nicht besonders gut. Fast quantitativ wird sie gewonnen, wenn man die Aldehydsäure mit Permanganat oxydiert. Die vom Bleisulfat abfiltrierte, noch Essigsäure haltende Lösung der Aldehydsäure, welche bei der Darstellung der letzteren erhalten wird, versetzt man mit einem Überschuß von Soda und fügt dann tropfenweise eine 4 proz. Permanganatlösung bis zur bleibenden Färbung hinzu. Nach Entfernung des überschüssigen Permanganats durch Holzgeist wird die abfiltrierte Flüssigkeit unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampft und die Salzmasse im Soxhletschen Apparat mit Äther extrahiert. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich große, kurz prismatische Kristalle ab. Die Mutterlauge gab weitere Mengen, die durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wurden.

Die Norpinsäure schmilzt bei 173 bis 175°, sublimiert aber schon wenig über 100° in Nadeln, destilliert in kleinen Mengen unzersetzt, löst sich leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser, nicht ganz leicht in Äther und Chloroform, dagegen leicht in Essigäther.

Die Analyse führte zu der Formel $C_8H_{12}O_4$:

Ber. Prozente:	C 55,81,	H 6,98.
Gef. „	„ 55,67,	„ 7,04.

Bei der Titrierung erforderten 0,1065 g zur Neutralisation 12,3 ccm einer $^1/_{10}$-Normalkalilauge, für eine zweibasische Säure $C_8H_{12}O_4$ ber. 12,4 ccm.

Gegen Kupferacetat verhält sich die Norpinsäure ähnlich wie die Pinsäure, indem schon in der Kälte ein kleisterartiger, blaugrüner Niederschlag entsteht, der beim Kochen pulverig, aber nicht deutlich kristallinisch wird, während die α-Pinonsäure in der Kälte nicht sofort, jedoch beim Erwärmen in nicht zu verdünnter Lösung, große, mit bloßem Auge erkennbare, blaugrüne Nadeln liefert. Hiernach ist die frühere Angabe, daß die α-Pinonsäure keine charakteristischen Salze liefert, zu korrigieren. Kocht man eine ammoniakalische Lösung der Norpinsäure ein, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden, so entsteht auf Zusatz von Silbernitrat ein amorpher, weißer Niederschlag. Das Filtrat gibt beim starken Einkochen im Reagenzrohr einen weißen, am Glase haftenden Überzug, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kurzen, konzentrisch gruppierten Nadeln zusammengesetzt ist. Beim Kochen mit Acetylchlorid liefert die Säure kein Anhydrid. Gegen Oxydationsmittel ist die Norpin-

säure ebenso beständig wie die Pinsäure. Dagegen liefert sie bei der Bromierung nach der Volhardschen Methode eine bromierte Säure, deren schon in Angriff genommenes Studium aller Wahrscheinlichkeit nach einen definitiven Aufschluß über die Konstitution dieser Körpergruppe liefern wird. Über das Resultat dieser Untersuchung werde ich demnächst berichten.

Die Norpinsäure ist wahrscheinlich identisch mit einer Säure $C_8H_{12}O_4$ vom Schmelzpunkt 173 bis 174°, welche Georg Wagner[1]) durch Behandlung seiner Pinononsäure mit Bromnatron erhalten hat.

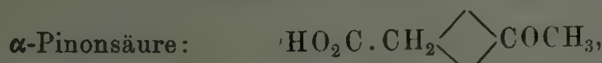
Zweiter Abschnitt: Pinoylameisensäure.

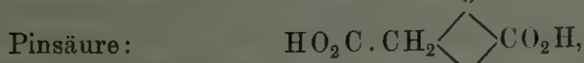
In den bei der Darstellung der α-Pinonsäure abfallenden Mutterlaugen, sowie in den letzten Kristallisationen dieser Säure hat Herr Villiger eine neue, leichter lösliche Säure aufgefunden, welche durch eine charakteristische, leicht kristallisierende und schwer lösliche Kaliumbisulfitverbindung von den begleitenden Säuren getrennt werden kann. Dieselbe leitet sich von der α-Pinonsäure in der Weise ab, daß das am Carbonyl befindliche Methyl zu Carboxyl oxydiert ist oder, mit anderen Worten, sie ist die α-Ketonsäure eines Methylketons. Es geht dies in unzweifelhafter Weise aus folgenden zwei Reaktionen hervor.

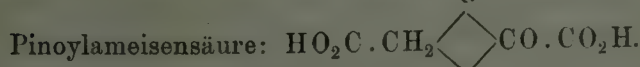
Die neue Säure liefert bei der Oxydation unter Kohlensäureabspaltung Pinsäure, ebenso wie die Pinonsäure dies unter Abspaltung der Methylgruppe tut.

Die neue Säure erleidet ferner durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure eine Umlagerung in eine Lactonsäure, welche zu dem unter gleichen Umständen entstehenden Umlagerungsprodukt der α-Pinonsäure in derselben Beziehung steht, wie eine α-Ketonsäure zu einem Methylketon. Beide Säuren tragen den Charakter einer α-Ketonsäure in ausgeprägter Weise an sich.

Da die neue Säure eine von der Pinsäure abgeleitete α-Ketonsäure ist, werde ich sie Pinoylameisensäure nennen:







Die Bildung der Pinsäure durch Oxydation sowohl der α-Pinonsäure als auch der Pinoylameisensäure ist durch diese Zusammenstellung ohne weiteres verständlich. Die Umlagerung der Pinoylameisensäure werde ich erst weiter unten besprechen.

---

[1]) Ber. 29, 882.

Pinoylameisensäure.

Da die Natur der Oxydationsprodukte des Pinens sehr von den Bedingungen bei der Operation abzuhängen scheint, soll zunächst eine Darstellung der α-Pinonsäure beschrieben werden, bei welcher eine reichliche Bildung von Pinoylameisensäure beobachtet worden ist.

Eine 30^0 warme Lösung von 350 g Permanganat in 8 l Wasser wurde mit 150 g der bei 154 bis 157^0 siedenden Fraktion von französischem Terpentinöl in einer Flasche durch Hin- und Herrollen umgeschüttelt, bis das Permanganat entfärbt war, wozu $1^1/_2$ bis 2 Stunden erforderlich waren. Die Temperatur stieg dabei bis gegen 40^0. Die abgesaugte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure beinahe neutralisiert und auf $^1/_{10}$ des Volumens eingedampft.

Das durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der vollständig erkalteten Flüssigkeit in Freiheit gesetzte Säuregemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt, das Extrakt mit wenig Wasser und Natriumbicarbonat behandelt, vom abgeschiedenen nopinsauren Natron (1 Proz. des Pinens) abfiltriert und die Flüssigkeit durch anhaltendes Ausschütteln mit Äther von neutralen Produkten befreit (10 Proz. des Pinens). Das Säuregemisch wurde darauf noch einmal durch Ansäuern und Ausäthern isoliert (50 Proz. des Pinens).

Diese Rohsäure wurde nun mit etwas Wasser und so viel Kaliumcarbonat behandelt, bis eine Probe beim Ausäthern ein gut kristallisierendes Extrakt gab, da neben der α-Pinonsäure stärkere Säuren vorhanden sind, welche das Kristallisieren derselben verhindern. Unter diesen stärkeren Säuren wurde nun die Pinoylameisensäure gefunden.

Zur Gewinnung der α-Pinonsäure wurde die nach dem Zusatz von Kaliumcarbonat zu einem Brei von Pinonsäurekristallen erstarrte Masse abgesaugt und das Filtrat mehrmals mit Äther ausgezogen. Die Pinonsäure wurde schließlich im Vakuum destilliert und aus Wasser umkristallisiert.

Zur Darstellung der Pinoylameisensäure wurde die eben erwähnte Lösung von Kalisalzen nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert und das sirupförmige Extrakt mit so viel einer in der Kälte gesättigten Lösung von Kaliumbisulfit unter Umrühren versetzt, daß auf weiteren Zusatz die Masse nicht mehr fester wurde, was durch Probieren ermittelt werden muß. Der so erhaltene Kuchen der Bisulfitverbindung wurde mehrmals mit Äther und dann mit Chloroform zerrieben und abgesaugt, dann in Wasser gelöst und mit so viel einer heißen konzentrierten Lösung von Barythydrat versetzt, bis die Flüssigkeit Baryt gelöst enthielt. Hierbei wird die schweflige Säure der Bisulfitverbindung vollständig schon in der Kälte als Baryumsulfit gefällt und die Pinoylameisensäure in Freiheit gesetzt. Diese Methode zur Zersetzung von Bisulfitverbindungen wird vielleicht auch in anderen Fällen gute Dienste leisten. Nach Ausfällung

des größten Teiles des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wurde die abfiltrierte Flüssigkeit bis auf ein kleines Volumen eingedampft, in der Kälte mit Salzsäure stark angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden darauf mit wenig Wasser von jeder Spur Salzsäure befreit und der Äther verjagt. Der Rückstand kristallisierte auf Zusatz von wenig Wasser in Berührung mit einer Spur Pinoylameisensäure sehr bald, aber nur zum Teil. Die sirupförmige, noch viel Pinoylameisensäure enthaltende Mutterlauge wurde auf Homoterpenoylameisensäure verarbeitet. Bei einer Wiederholung der Darstellung der Säure wird es sich wahrscheinlich empfehlen, das sirupförmige Säuregemisch, welches man nach Entfernung der neutralen Substanzen erhält, direkt durch Zusatz von Kaliumbisulfit von der Pinonsäure zu trennen. Was die Ausbeute an Pinoylameisensäure betrifft, so steht sie nicht viel hinter der an Pinonsäure zurück. Genauere Angaben können indessen nicht gemacht werden, weil die besten Methoden zur Isolierung dieser leicht löslichen und leicht veränderlichen Substanz erst nach vielen Versuchen aufgefunden wurden.

Zur vollständigen Reinigung der Pinoylameisensäure wurden die Kristalle aus Wasser umkristallisiert und zur Entfernung einer geringen Menge der durch Umlagerung entstandenen Homoterpenoylameisensäure in Äther gelöst, worin letztere fast unlöslich ist.

Die Pinoylameisensäure ist in heißem Wasser fast in jedem Verhältnis löslich und kristallisiert nach dem Erkalten einer konzentrierten Lösung bei längerem Stehen in dünnen Blättern aus, die auch in kaltem Wasser viel leichter löslich sind als α-Pinonsäure. Leicht in Äther und Essigäther, schwer in Chloroform löslich, aus dem sie umkristallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt konnte nicht ganz scharf bestimmt werden, er liegt zwischen 78 und 80^0.

Die Analyse der bei 110^0 getrockneten Säure lieferte für die Formel $C_{10}H_{14}O_5$ stimmende Zahlen:

Ber. Prozente:	C 56,07,	H 6,54.
Gef. „	„ 56,08,	„ 6,78.

Bei der Titrierung verhielt sich die Säure wie eine Lactonsäure, und zwar ebenso wie die umgelagerte Säure. Ich werde bei der Besprechung der letzteren auf diesen auffallenden Umstand zurückkommen.

Salze der Pinoylameisensäure.

Das charakteristischste Salz dieser Säure ist das Monosilbersalz, welches sich direkt auf Zusatz von Silbernitrat zu einer mäßig konzentrierten Lösung der Säure in schönen, glänzenden, lichtbeständigen Blättern ausscheidet, die Ähnlichkeit mit Silberacetat haben.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{13}AgO_5$.

Ber. Prozente:	Ag 33,64.
Gef. „	„ 33,57.

Da die Säure bei der Titrierung das Verhalten einer Lactonsäure zeigt, wurde zur Darstellung eines Disilbersalzes die Säure mit Ammoniak oder Kalkmilch oder Calciumcarbonat gekocht. In allen Fällen schied sich ein weißer, pulveriger Niederschlag ab, der viel weniger lichtbeständig ist als das obige Salz und nahezu, aber nicht ganz soviel Silber enthielt, wie einem Salz mit 2 At. Silber entspricht. Es geht daraus hervor, daß die Säure zweibasisch ist, es bleibt aber unentschieden, ob das Salz die Formel $C_{10}H_{12}Ag_2O_5$ oder $C_{10}H_{12}Ag_2O_5 + H_2O$ hat.

Ber. f.	$C_{10}H_{12}Ag_2O_5$	Prozente:	C 28,04,	H 2,81,	Ag 50,46
„ „	$C_{10}H_{14}Ag_2O_6$	„	„ 26,91,	„ 3,15,	„ 48,43
Gef.	(NH_3)	„	„ 28,60,	„ 3,18,	„ 48,40
„	„	„	„ —	„ —	„ 49,91
„	(CaO)	„	„ 28,49,	„ 3,12,	„ 49,65
„	$(CaCO_3)$	„	„ —	„ —	„ 47,89

Mit Kupferacetat gibt die Säure weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag. Bei längerem Kochen scheidet sich Kupferoxydul ab, was eine allgemeine Eigenschaft der α-Ketonsäuren zu sein scheint.

Ketoneigenschaften der Pinoylameisensäure.

Bringt man kristallisierte Pinoylameisensäure mit Kaliumbisulfitlösung zusammen, so lösen sich die Kristalle im ersten Augenblick, darauf erstarrt die Masse aber sofort zu einem festen, weißen Brei, der aus konzentrisch gruppierten Nadeln zusammengesetzt ist. Natriumbisulfit löst die Säure ebenso leicht zu einer klaren Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einem Brei von weißen Blättchen gesteht, indessen ist diese Verbindung viel leichter löslich und eignet sich daher nicht zur Abscheidung der Säure. Bei der Darstellung ist schon erwähnt, daß diese Bisulfitverbindungen von überschüssigem Barythydrat schon in der Kälte vollständig zersetzt werden.

Die Säure bildet ferner ein Oxim, das aber wegen seiner leichten Löslichkeit nicht näher untersucht wurde. Dagegen ist das Phenylhydrazon leicht zu handhaben.

Phenylhydrazon der Pinoylameisensäure.

Als 1 g der Säure, in 5 g Wasser gelöst, mit einer Lösung von 0,5 g Phenylhydrazin in 2 g 50proz. Essigsäure versetzt wurde, schied sich momentan ein bald kristallisierendes Öl ab. Durch Ausspritzen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser erhält man es als ein hellgelbes, aus konzentrisch gruppierten flachen Prismen gebildetes Pulver, welches bei 192,5° unter Gasentwickelung schmilzt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{16}H_{20}N_2O_4$.

Ber. Prozente: N 9,21
Gef. „ „ 9,32

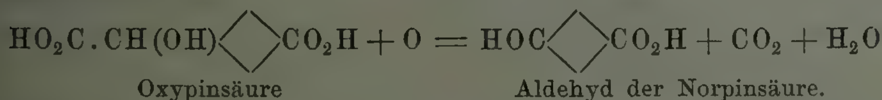
Bei der Titrierung verhält sich das Phenylhydrazon wie eine zweibasische Säure, woraus hervorgeht, daß die Ketongruppe die Ursache des lactonartigen Verhaltens der freien Säure ist.

0,2100 g Substanz brauchten 13,65 ccm einer $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

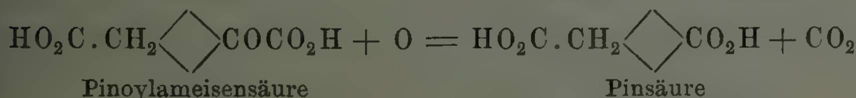
Ber. f. einbasische Säure 6,91 ccm
„ „ zweibasische „ 13,82 „

Oxydation der Pinoylameisensäure zu Pinsäure.

Nachdem jetzt bewiesen ist, daß die Pinoylameisensäure eine zweibasische Ketonsäure ist, muß noch die α-Stellung der Carbonylgruppe nachgewiesen werden. Man begegnet hier allerdings der Schwierigkeit, daß beständige α-Ketonsäuren, wie z. B. die α-Ketoglutarsäure und α-Ketoadipinsäure, wenigstens soviel mir bekannt, noch nicht dargestellt worden sind. Als Mittel zum Nachweis der α-Stellung der Ketongruppe habe ich mich hier wieder des Bleisuperoxyds bedient. Da α-Oxysäuren damit Aldehyde geben, muß eine α-Ketosäure eine Säure von derselben Basizität liefern.



Oxypinsäure Aldehyd der Norpinsäure.



Pinoylameisensäure Pinsäure

Dies ist nun auch der Fall:

2 g Pinoylameisensäure wurden mit 20 ccm Wasser und 2,3 g Eisessig gelöst und 4,5 g Bleisuperoxyd bei Wasserbadtemperatur in kleinen Portionen eingetragen, wobei starkes Aufschäumen eintrat. Nach einer halben Stunde wurde filtriert, das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und zur Trockne eingedampft. Die aus Wasser umkristallisierte Säure schmolz bei 90 bis 100° und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung der Pinsäure $C_9H_{14}O_4$:

Analyse: Ber. Prozente: C 58,06, H 7,53
Gef. „ „ 57,98, „ 7,75

0,2536 g erforderten zur Neutralisation 27,0 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, berechnet für eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$, 27,27 ccm.

Da diese Säure bei dem Mangel einer charakteristischen Eigenschaft der Pinsäure mit dieser isomer sein konnte, wurde sie nach der oben gegebenen Vorschrift in Oxypinsäure verwandelt. Diese zeigte den Schmelzpunkt 192 bis 193° (oben angegeben 193 bis 194°) und erwies sich in allen Stücken als identisch mit Oxypinsäure. Bei der Oxydation der Pinoylameisensäure mit Bleisuperoxyd entsteht also Kohlensäure und Pinsäure.

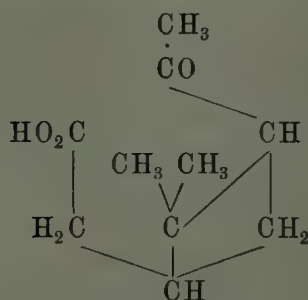
Andere Oxydationsmittel, wie Permanganat, Chromsäuregemisch, Kalischmelze, unterbromige Säure, scheinen auch Pinsäure zu geben.

Rauchende Salpetersäure verwandelt dagegen, wie weiter unten gezeigt werden wird, die Pinoylameisensäure in Oxalsäure und Terpenylsäure.

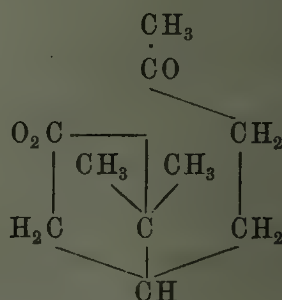
Zum Schlusse dieses Kapitels sei noch bemerkt, daß bei der Darstellung der Brompinsäure aus der Pinsäure, welche aus Pinoylameisensäure entsteht, als Nebenprodukt ein in Nadeln kristallisierender, bromhaltiger, in heißem Wasser, aber nicht in Carbonaten löslicher Körper erhalten wurde, der wahrscheinlich seinen Ursprung einer Umlagerung verdankt.

Umlagerung der Pinoylameisensäure in Homoterpenoylameisensäure.

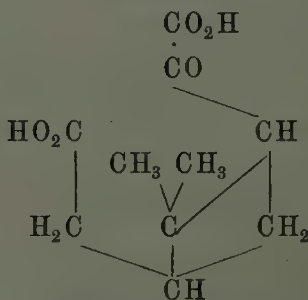
Die Umlagerung der Pinoylameisensäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt genau in demselben Sinne wie die der Pinonsäure, wie folgende Zusammenstellung zeigt, in der ich dem Keton $C_{10}H_{16}O_3$ von Wallach den leicht verständlichen Namen Homoterpenylsäuremethylketon gebe:



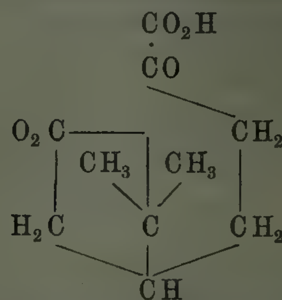
α-Pinonsäure



Homoterpenylsäuremethylketon



Pinoylameisensäure



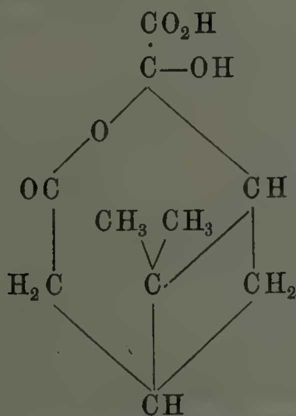
Homoterpenoylameisensäure

Die Umlagerung der Pinoylameisensäure erfolgt viel leichter als die der Pinonsäure, schon kurzes Aufkochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure genügt. Nachdem ferner konstatiert war, daß reine Pinoylameisensäure ganz glatt ein mit großem Kristallisationsvermögen begabtes Umlagerungsprodukt gibt, wurden die Mutterlaugen von der Darstellung dieser Säure als Ausgangsmaterial benutzt. Als diese mit 10 Tln. einer 10 proz. Schwefelsäure eine halbe Stunde gekocht waren, schied Ammonsulfat den größten Teil des Umlagerungsproduktes in Form von Blättern

aus der Flüssigkeit ab, die zur Reinigung nur mit wenig Wasser gewaschen und daraus umkristallisiert zu werden brauchten. Die ursprüngliche Mutterlauge lieferte bei mehrmaliger Extraktion mit Chloroform ein Öl, welches auf Zusatz von Äther weitere Mengen der Substanz abschied. Die Ausbeute betrug etwa 50 Proz. der sirupförmigen Mutterlauge. Die Homoterpenoylameisensäure schmilzt bei 126 bis 129°. Sie ist leicht in heißem, schwerer in kaltem Wasser löslich und kristallisiert daraus in Prismen. Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit in Äther. Aus warmem Chloroform, in welchem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist, kristallisiert sie in Blättern. Die Substanz besitzt nach der Analyse dieselbe Zusammensetzung wie die Pinoylameisensäure, $C_{10}H_{14}O_5$:

Analyse:	Ber. Prozente:	C 56,07,	H 6,54.
	Gef. „ „	55,81,	„ 6,57.

Bei der Titrierung verhält sich die Säure, wie zu erwarten war, wie eine einbasische Lactonsäure. Höchst auffallenderweise tut dies die Pinoylameisensäure ganz ebenso, obgleich nicht leicht einzusehen ist, wie bei der angenommenen Konstitution ein Lactonring gebildet werden kann. Da möglicherweise in der Pinoylameisensäure ein lactidartiger Ring enthalten sein konnte, wurde zunächst versucht, ob aus der Schmelzpunktserniedrigung der Eisessiglösung ein verschiedenes Molekulargewicht der beiden isomeren Säuren abzuleiten ist. Das Resultat war aber ein negatives, und es bleibt daher kaum etwas anderes übrig, als anzunehmen, daß in der freien Pinoylameisensäure ein ε-Lactonring vorhanden ist, welcher bei der Bildung des zweibasischen Phenylhydrazons gesprengt wird:



Pinoylameisensäure

Interessant wäre es, in dieser Beziehung das Verhalten der α-Ketoglutar- und -adipinsäure kennen zu lernen.

Titrierung der Pinoylameisensäure und der Homoterpenoylameisensäure auf 1 g Substanz umgerechnet. Die Zahlen bedeuten ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

	Pinoyl-ameisensäure	Homo-terpenoyl-ameisensäure	Theorie
Direkte Titrierung in der Kälte .	45,69	46,44	46,73
Zurücktitriert nach einstünd. Stehen mit überschüssiger $^1/_{10}$-Normalkalilauge	79,89	80,81	—
Zurücktitriert nach halbstünd. Erhitzen auf dem Wasserbade mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge	92,53	91,24	93,46

Die Homoterpenoylameisensäure verhält sich gegen Kupferacetat, wie die Pinoylameisensäure. Mit Silbernitrat gibt sie kein Silbersalz, auch nach Neutralisation mit Ammoniak wurde keine Ausscheidung bemerkt. Die Ketonnatur der Säure ergibt sich aus folgendem: Sie löst sich ebenso leicht wie ihr Isomeres in Kaliumbisulfit, gibt aber keine feste Verbindung. Mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht sofort eine ölige Fällung, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Überschüssiges Hydroxylamin liefert eine kristallinische Ausscheidung, die als das Hydroxylaminsalz eines Oxims erkannt wurde.

2 g Säure und 20 g Wasser wurden mit einer Lösung von 4 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat einige Stunden stehen gelassen, worauf die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von haarfeinen Nadeln erstarrte. Diese wurden abgesaugt, in Methylalkohol gelöst und mit Äther gefällt. Die Substanz schmilzt bei circa 170° unter stürmischer Gasentwickelung, ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Äther löslich.

Die Analyse stimmt für die Formel:



$$C_{10}H_{18}N_2O_6 = C_{10}H_{15}NO_5 + NH_3O.$$

Analyse:	Ber. Prozente:	C 45,80,	H 6,87,	N 10,69.
	Gef. „	„ 45,65,	„ 7,06,	„ 10,76.

Die α-Stellung der Ketongruppe ergibt sich aus dem Verhalten gegen Bleisuperoxyd.

Homoterpenylsäure.

Die Homoterpenoylameisensäure wird von rauchender Salpetersäure und von Bleisuperoxyd zu Homoterpenylsäure und Kohlensäure oxydiert. Zur Darstellung der Homoterpenylsäure eignet sich am besten die Behandlung mit Bleisuperoxyd, welche aber nur bei Anwesenheit von Schwefelsäure glatt verläuft. 5 g der Säure wurden in 200 ccm Wasser gelöst, 25 ccm einer 25 proz. Schwefelsäure hinzugegeben und auf dem siedenden Wasserbade im ganzen 25 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen eingetragen, wobei jedesmal starke Kohlensäureentwickelung ein-

trat. Die Operation dauerte etwa 1/4 Stunde. Die abgesaugte und mit Ammonsulfat gesättigte Flüssigkeit wurde mit Äther extrahiert. Das Extrakt erstarrte kristallinisch und wurde durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf Homoterpenoylameisensäure ein. Bei 60° tritt eine heftige, von Gasentwickelung begleitete Reaktion ein. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Salpetersäure durch Abdampfen in einer flachen Schale vollständig entfernt, dann zur Beseitigung von Spuren von Oxalsäure mit etwas Kalkmilch gekocht, filtriert, stark eingeengt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther extrahiert und mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Die so erhaltene Säure war vollständig mit der mittelst Bleisuperoxyd bereiteten identisch, nur zeigte sie bei der Analyse ein geringes Minus im Kohlenstoffgehalt, was wahrscheinlich der Beimengung einer geringen Menge von Terpenylsäure zuzuschreiben ist, da ja auch Spuren von Oxalsäure bei der Darstellung auftreten, während zur Bildung von Homoterpenylsäure nur Kohlensäure abgespalten werden darf.

Die Homoterpenylsäure ist in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und kristallisiert daraus in großen, glänzenden Prismen, die nach dem Trocknen bei 110° bei 98 bis 101° schmelzen. Nach dem Umkristallisieren aus Äther, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, schmilzt sie, bei 110° getrocknet, bei 100 bis 102,5°. In Chloroform ist sie leicht löslich.

Die Analyse stimmt für die Formel $C_9H_{14}O_4$. Probe I ist mit Bleisuperoxyd, Probe II mit Salpetersäure dargestellt.

Analyse:	Ber. Prozente:	C 58,06,	H 7,53.
	Gef. „	„ 58,16, 57,68,	„ 7,70, 7,57.

Die Homoterpenylsäure ist eine so schöne, leicht kristallisierende und verhältnismäßig hoch schmelzende Substanz, daß Wallach und Tiemann, welche sich vergeblich bemüht haben, dieselbe durch Oxydation ihres Methylketons zu erhalten, dieselbe nicht hätten übersehen können. Ich habe diese Versuche wiederholt und ebenso wie diese Autoren nur Sirupe erhalten. Man muß daher entweder annehmen, daß das Methylketon an einer anderen Stelle oxydiert wird, da einmal gebildete Homoterpenylsäure unter den eingehaltenen Bedingungen beständig ist, oder daß die Umlagerung der Pinoylameisensäure nicht in demselben Sinne erfolgt, wie die der α-Pinonsäure, was sehr unwahrscheinlich ist.

Die Homoterpenylsäure steht in derselben Beziehung zur Adipinsäure, wie die Terpenylsäure zur Glutar- und die Terebinsäure zur Bernsteinsäure. Es ist beachtenswert, daß die eigentümliche Gesetzmäßigkeit in den Schmelzpunkten der Bernsteinsäurereihe auch bei den davon abgeleiteten Lactonsäuren wiederkehrt:

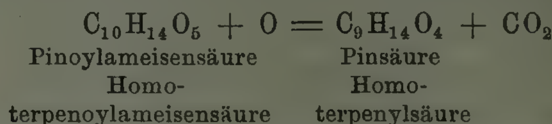
	Schmelzp.		Schmelzp.
Bernsteinsäure	182°	Terebinsäure	174°
Glutarsäure	97,5°	Terpenylsäure	90°
Adipinsäure	148°	Homoterpenylsäure . .	102,5°

Die Lactonnatur der Homoterpenylsäure geht aus den Resultaten der Titrierung hervor: 0,1967 g Substanz erforderten in der Kälte 10,25 ccm, in der Wärme beim Zurücktitrieren 21,15 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, berechnet 10,58 und 21,15 ccm.

Die Säure wirkt nicht auf Phenylhydrazin. Die Salze zeigen keine bemerkenswerten Eigenschaften, das Barytsalz der Diahomoterpenylsäure ist z. B. ein Gummi, während das diaterpenylsaure Baryum bekanntlich leicht kristallisiert.

Vergleichung der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pinoylameisensäure und Homoterpenoylameisensäure.

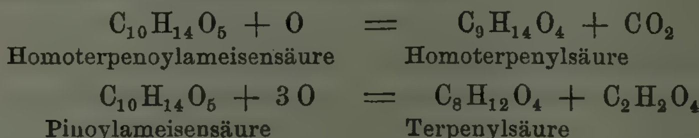
Bleisuperoxyd wirkt auf die beiden isomeren α-Ketonsäuren in ganz gleicher Weise unter Abspaltung von Kohlensäure ein, indem die isomeren Säuren Pinsäure und Homoterpenylsäure entstehen:



$$C_{10}H_{14}O_5 + O = C_9H_{14}O_4 + CO_2$$

Pinoylameisensäure — Pinsäure
Homoterpenoylameisensäure — Homoterpenylsäure

Rauchende Salpetersäure oxydiert die beiden isomeren Säuren dagegen in verschiedener Weise, indem sie die Homoterpenoylameisensäure ebenso wie das Bleisuperoxyd in Kohlensäure und Homoterpenylsäure zerlegt, während die Pinoylameisensäure unter Sprengung des Ringes in Oxalsäure und Terpenylsäure gespalten wird:



$$C_{10}H_{14}O_5 + O = C_9H_{14}O_4 + CO_2$$

Homoterpenoylameisensäure — Homoterpenylsäure

$$C_{10}H_{14}O_5 + 3\,O = C_8H_{12}O_4 + C_2H_2O_4$$

Pinoylameisensäure — Terpenylsäure

5 g fein gepulverte Pinoylameisensäure wurden unter Eiskühlung in kleinen Portionen in 50 g rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei nur eine geringe Gasentwickelung stattfand. Die Lösung enthielt gleich im ersten Augenblick reichlich Oxalsäure, zeigte dabei aber noch gegen Phenylhydrazin Ketonreaktion, so daß vielleicht zunächst eine Spaltung der Säure in Oxalsäure und eine Ketonsäure erfolgt. Nach zweistündigem Stehen wurde die Temperatur allmählich auf 70° gesteigert, wobei sich von 60° an eine starke Entwickelung von roten Dämpfen einstellte. Gleichzeitig verschwand die Ketonreaktion.

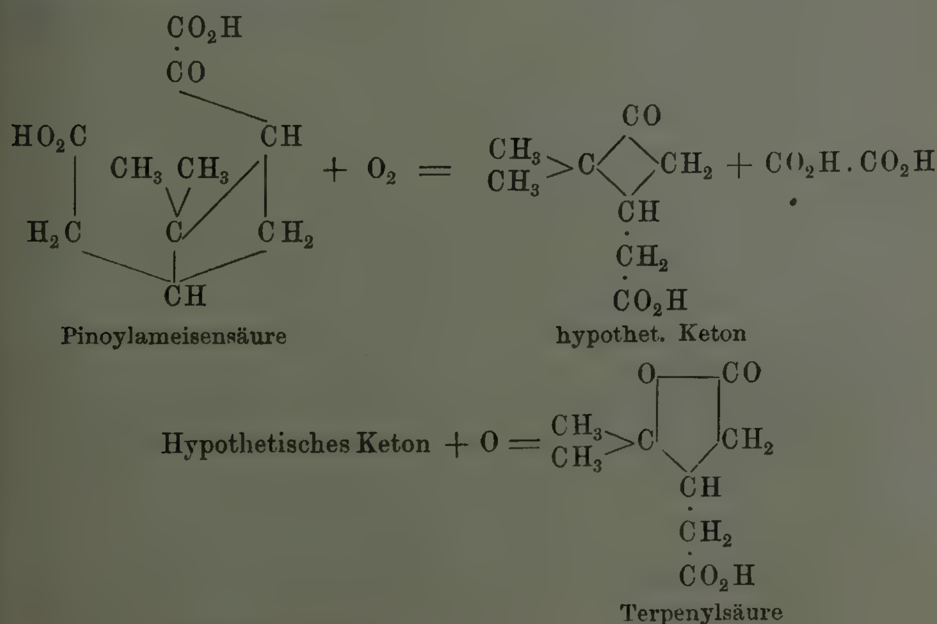
Nach dem Verdünnen mit Wasser und Verjagen der Salpetersäure durch Eindampfen in einer flachen Schale hinterblieb ein farbloser Sirup,

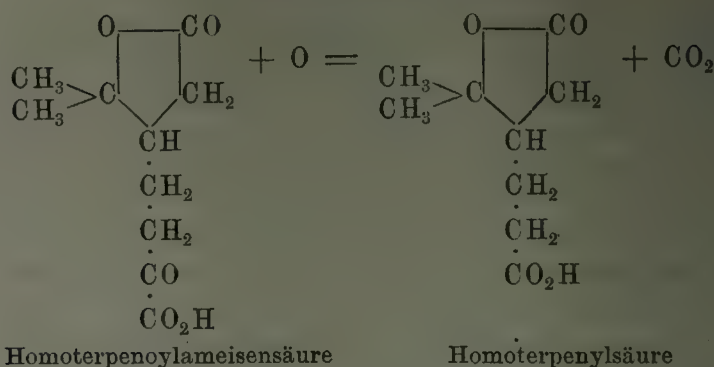
der Kristalle von Oxalsäure ausschied und bei Berührung mit Terpenylsäure vollständig erstarrte. Zur Entfernung der Oxalsäure wurde mit Kalkmilch alkalisch gemacht, abfiltriert, eingedampft und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther extrahiert. Das Extrakt enthielt Terpenylsäure neben wenig Terebinsäure, die nach Tiemanns Vorgang durch Behandlung mit Chloroform, in dem sie schwer löslich ist, entfernt wurde. Die Terebinsäure schmolz bei 174°, die lufttrockene, kristallwasserhaltige Terpenylsäure bei 55 bis 58°, nach anhaltendem Trocknen bei 105° dagegen bei 88 bis 90°, entsprechend dem Verhalten der Terpenylsäure. Die Analyse stimmte mit der Formel der Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$.

Ber. Prozente:	C 55,81,	H 6,98.
Gef. „	„ 55,90,	„ 7,27.

Die Terpenylsäure gab ferner nach dem Kochen mit überschüssigem Barytwasser die charakteristischen Kristalle des diaterpenylsauren Baryums.

Da die mit der Pinoylameisensäure isomere Homoterpenoylameisensäure unter ganz gleichen Bedingungen fast reine Homoterpenylsäure gibt, so kann die Bildung der Terpenylsäure nicht auf vorhergehender Bildung von Homoterpenylsäure beruhen. Zur Erklärung der auffallenden Verschiedenheit im Verhalten der beiden isomeren Säuren gegen Salpetersäure kann man annehmen, daß der der α-Ketongruppe benachbarte tertiäre Wasserstoff in der Pinoylameisensäure beweglich ist während in der Homoterpenoylameisensäure neben der Ketongruppe ein beständiges Methylen steht. Unter dieser Voraussetzung erscheint das verschiedene Verhalten leicht verständlich, wie die folgende Zusammenstellung der Formeln zeigt.





Homoterpenoylameisensäure Homoterpenylsäure

Zum Schluß danke ich Herrn Dr. Villiger für die gewohnte treffliche Unterstützung.

---

234. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Achtzehnte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 29, 1923 [1896].)

Victor Villiger: Über die Nopinsäure.

In der dreizehnten Mitteilung [1]) ist unter den Oxydationsprodukten des französischen Terpentinöls eine Säure erwähnt, die mit α-Pinonsäure isomer ist, aber keine Ketongruppe enthält. Diese Säure, welche den Namen Nopinsäure erhielt, ist hauptsächlich durch die Schwerlöslichkeit ihrer Alkalisalze charakterisiert, die auch ihre Isolierung aus dem rohen Oxydationsprodukt ermöglichte. Die nachfolgenden Versuche wurden angestellt, um über die Konstitution dieser merkwürdigen Substanz Klarheit zu erlangen; dieselben sind noch nicht abgeschlossen, haben aber bereits einige Resultate ergeben, die eine Mitteilung rechtfertigen.

Zu den l. c. aufgeführten Eigenschaften der Säure ist noch einiges hinzuzufügen. Die Nopinsäure ist schwer löslich in Wasser und kristallisiert daraus in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 126 bis 128°, in Alkohol, Äther und Essigäther ist sie leicht löslich, schwer in Ligroin. Bemerkenswert ist die Schönheit ihrer Salze.

Das Natriumsalz kristallisiert aus heißem Wasser in glänzenden, rechteckigen Blättern, ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird aus seiner kaltgesättigten Lösung durch Natronlauge ausgefällt. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab für die Formel $C_{10}H_{15}O_3Na$ stimmende Zahlen.

Analyse:	Ber. Prozente:	C 58,25,	H 7,28,	Na 11,17.
	Gef. „	„ 58,19,	„ 7,56,	„ 11,12.

---

[1]) Ber. 29, 25.

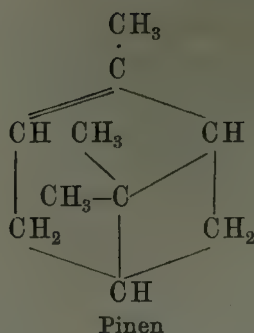
Das Kaliumsalz ist etwas leichter löslich als das Natriumsalz, wird aber auch aus seiner Lösung durch Kalilauge gefällt und erscheint nach dem Umkristallisieren aus heißer Kalilauge ebenfalls in Blättern, die von denen des Natriumsalzes nicht zu unterscheiden sind. Das Ammoniumsalz hinterbleibt beim Verdunstenlassen einer Lösung der Säure in Ammoniak in flachprismatischen Kristallen, die in Wasser nicht ganz leicht löslich sind.

Das Baryumsalz ist leichter löslich als das Natriumsalz und kristallisiert in langen, haarfeinen Prismen, dasselbe gilt für das Calciumsalz. Eine verdünnte Lösung des Natriumsalzes gibt mit folgenden Metallsalzen Fällungen: mit Silbernitrat lange, in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem etwas leichter lösliche, ziemlich lichtbeständige Nadeln. Die Analyse lieferte mit der Formel $C_{10}H_{15}O_3Ag$ übereinstimmende Zahlen.

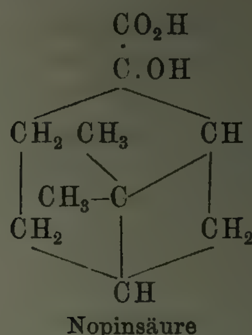
Analyse: Ber. Prozente: Ag 36,92.
Gef. „ „ 36,93.

Mit Kupfersulfat entsteht in der Kälte eine amorphe Fällung, die sich beim Kochen in einen blauweißen, aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Niederschlag verwandelt. Zinksulfat und Manganchlorür geben in der Kälte keine Fällungen, wohl aber beim Erhitzen, das Zinksalz kristallisiert in Nadeln, das Mangansalz in flachen Prismen. Cadmiumsulfat erzeugt schon in der Kälte einen aus flachen Nadeln bestehenden Niederschlag, Bleiacetat gibt eine kristallinische Fällung.

Die Nopinsäure verhält sich gegen Kaliumpermanganat in der Kälte wie eine vollständig gesättigte Verbindung. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff entsteht eine gebromte, ungesättigte Säure $C_{10}H_{15}BrO_2$. Bleisuperoxyd ruft in der Wärme eine stürmische Kohlensäureentwickelung hervor unter Bildung eines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Öles, das sich als ein Keton von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O$ erwies; auch Chromsäuremischung und Permanganat spalten in der Wärme leicht Kohlensäure ab unter Bildung eines Ketons. Nach den in der vorigen Mitteilung niedergelegten Erfahrungen muß deshalb der Nopinsäure die Formel einer α-Oxysäure zugeschrieben werden, und zwar muß das Hydroxyl an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom haften, was aus seiner leichten Ersetzbarkeit durch Brom, sowie aus der Bildung eines Ketons bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd hervorgeht. Hiermit stimmt auch der Übergang der Nopinsäure in eine ungesättigte Säure $C_{10}H_{14}O_2$ bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Dieser letzteren Säure kommt, wie aus ihrer leichten Überführbarkeit in Cuminsäure hervorgeht, sehr wahrscheinlich die Konstitution einer Dihydrocuminsäure zu. Legt man die für das Pinen aufgestellte Formel zugrunde, so würde sich unter Berücksichtigung der angeführten Tatsachen für die Nopinsäure etwa folgende Formel ergeben:



Pinen



Nopinsäure

Hiernach bildet sich die Nopinsäure aus dem Pinen durch Oxydation der einen Methylgruppe zu Carboxyl und gleichzeitige Anlagerung von Wasser an die doppelte Bindung, wie das ja auch bei dem Übergang von Pinen in Terpin der Fall ist.

Die angeführte Formel bedarf noch weiterer Begründung, stimmt aber vorläufig mit allen Reaktionen der Nopinsäure überein. Unerklärt bleibt, weshalb die Säure nicht auch bei der Oxydation von chemisch reinem Pinen mit Permanganat aufgefunden wurde, es ist aber hierauf kein allzugroßes Gewicht zu legen. Da nur eine kleine Quantität (5 g) reines Pinen oxydiert wurde und die Ausbeute an Nopinsäure $1^1/_2$ Proz. des Terpentinöls nie überstieg, so wäre es immerhin möglich, daß die Nopinsäure in diesem Falle übersehen worden wäre.

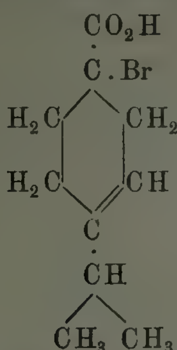
Einwirkung von Bromwasserstoff auf Nopinsäure.

1 g Nopinsäure wurde in wenig Eisessig gelöst und zu der Lösung bei 0° gesättigte Eisessig-Bromwasserstoffsäure im Überschuß (entsprechend 5 Mol. Bromwasserstoff) zugegeben. Nach wenigen Minuten begann die Ausscheidung von Kristallen, die sich nach einstündigem Stehen nicht mehr vermehrten. Das Reaktionsprodukt wurde dann auf Eis gegossen, die Kristalle abfiltriert und durch Lösen in Chloroform und Fällen der Lösung mit Ligroin gereinigt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{15}O_2Br$:

Analyse:	Ber. Prozente:	Br	32,39.
	Gef. „	„	32,04, 32,14.

Die Substanz schmilzt bei 175° unter Gasentwickelung, sie kristallisiert in atlasglänzenden, rhombischen oder sechsseitigen Blättern, ist schwer löslich in Äther, etwas leichter in Chloroform, unlöslich in Ligroin. Sie löst sich leicht unter Kohlensäureentwickelung in Soda und wird daraus durch Schwefelsäure unverändert gefällt, ist also jedenfalls noch eine Säure; gegen Permanganat verhält sich die Lösung in Soda in der Kälte ungesättigt, woraus hervorgeht, daß der Bromwasserstoff in zwei Richtungen eingewirkt hat, nämlich einmal unter Ersatz des Hydroxyls gegen Brom und ferner unter Sprengung des Tetramethylenringes und gleichzeitiger Bildung einer doppelten Bindung. Das Brom ist in der Säure sehr locker gebunden, durch Silbernitrat wird es

beim Kochen leicht eliminiert und von alkoholischem Kali wird schon in der Kälte alles Brom als Bromwasserstoff herausgenommen. Bei letzterer Reaktion bildet sich eine Säure, die mit der unten besprochenen Dihydrocuminsäure identisch sein dürfte, sie zeigte dieselben Wachstumsformen der Kristalle und hatte nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 125°. Die angegebenen Reaktionen stehen im Einklang mit der Formel einer Bromtetrahydrocuminsäure:



wobei aber die Lage der Doppelbindung willkürlich angenommen ist. In analoger Weise wie Bromwasserstoff wirkt Schwefelsäure auf die Nopinsäure ein, einerseits wird der Tetramethylenring gesprengt und andererseits Wasser abgespalten.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Nopinsäure: Dihydrocuminsäure.

2 g Nopinsäure wurden mit 80 ccm Wasser und 80 ccm 25 proz. Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Zunächst trat eine klare Lösung ein; nach etwa einer Viertelstunde trübte sich dieselbe milchig und es schied sich allmählich an der Oberfläche ein Öl ab, das zu blätterigen Kristallen erstarrte. Nachdem nach dreistündigem Erhitzen die Flüssigkeit wieder klar geworden war, wurde sie abgekühlt, die Kristalle abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Gitterartig verwachsene, prismatische Kristalle (die einzelnen Kristallindividuen stehen immer senkrecht aufeinander) vom Schmelzpunkt 130 bis 133°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{14}O_2$:

Analyse: Ber. Prozente:	C 72,29,	H 8,43.
Gef. „	„ 71,92,	„ 8,47.

Die Säure ist leicht löslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Alkohol, ziemlich leicht in Ligroin, außerordentlich schwer löslich in Wasser, kann deshalb aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt werden, sie sublimiert schon wenig oberhalb 100°, läßt sich im Vakuum destillieren und siedet bei 14 mm Druck bei 176°. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, wird aber durch Natronlauge als kleisterartige Masse gefällt; das Silbersalz, erhalten durch Fällen der Lösung des Ammoniak-

salzes mit Silbernitrat, bildet kleine, in Wasser sehr schwer lösliche Nädelchen. Die Silberbestimmung bestätigte die Formel $C_{10}H_{13}O_2Ag$:

Analyse: Ber. Prozente: Ag 39,56.
Gef. „ „ 39,69.

Kupfersulfat erzeugt mit der durch Natronlauge neutralisierten Lösung der Säure einen kristallinischen, hellblauen Niederschlag. Von Kaliumpermanganat wird die Säure in Sodalösung schon in der Kälte leicht oxydiert. Bei der Behandlung der Oxydationsflüssigkeit mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure wird eine geringe Menge einer gegen Permanganat beständigen Säure gefällt, die aller Wahrscheinlichkeit nach Cuminsäure ist. Es stimmt dies Verhalten gut überein mit der Annahme, daß der Säure $C_{10}H_{14}O_2$ die Formel einer Dihydrocuminsäure zukommt, indem auch die Dihydroterephtalsäuren durch Kaliumpermanganat größtenteils ganz zerstört werden, aber auch geringe Mengen von Terephtalsäure liefern. Ganz besonders charakteristisch ist der leichte und beinahe quantitative Übergang in Cuminsäure bei der Oxydation mit Ferricyankalium in stark alkalischer Lösung.

Überführung der Dihydrocuminsäure in Cuminsäure.

Dihydrocuminsäure wurde in viel zehnprozentiger Natronlauge gelöst, eine Lösung von Ferricyankalium in großem Überschuß (6 Mol.) zugegeben und 1 Stunde lang gekocht. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, das Produkt in Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers zur Entfernung etwa noch vorhandener ungesättigter Verbindungen in Sodalösung in der Kälte mit so viel Kaliumpermanganat behandelt, daß die rote Farbe längere Zeit bestehen blieb. Nach entsprechender Behandlung mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure wurde mit Äther extrahiert und die Säure nach dem Abdestillieren des Äthers aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es wurden auf diese Weise flache Prismen vom Schmelzpunkt 116 bis 118° erhalten, welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen Cuminsäure zeigten, in Alkohol und Äther waren sie leicht löslich, sehr schwer dagegen in Wasser.

Um jeden Zweifel an der Identität der Säure mit Cuminsäure zu beseitigen, wurde die Überführung in p-Oxyisopropylbenzoesäure und Terephtalsäure nach Richard Meyer[1]) vorgenommen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde eine aus Wasser in flachen Prismen kristallisierende Säure, welche den Schmelzpunkt der p-Oxyisopropylbenzoesäure (gefunden 156,5°) hatte, erhalten, daneben bildete sich die an ihrer Unlöslichkeit und an dem Mangel eines Schmelzpunktes sehr leicht erkennbare Terephtalsäure in geringer Menge. Leicht ließ sich diese letztere durch Oxydation der als Cuminsäure angesprochenen Säure mit Chromsäuremischung erhalten. Die so dargestellte Säure

---

[1]) Lieb. Ann. **219**, 248 und Ber. **11**, 1283.

sublimierte, ohne zu schmelzen, und gab einen Methylester, der aus Methylalkohol in großen, prismatischen Blättern vom Schmelzpunkt 140,5° — kristallisierte, war also unzweifelhaft Terephtalsäure.

Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Nopinsäure.

2 g Nopinsäure wurden mit wenig Wasser übergossen und nach Zusatz von 8 g Bleisuperoxyd ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Alsbald trat eine stürmische Kohlensäureentwickelung ein, indem gleichzeitig ein erfrischend riechendes Öl überging. Dasselbe wurde durch Ausäthern des Destillats isoliert. Es verhält sich gegen Permanganat vollständig gesättigt, kann also weder ein Aldehyd sein noch eine doppelte Bindung enthalten. Als Keton wurde die Verbindung, welche den Namen Nopinon erhalten möge, durch Darstellung ihres öligen Oxims und ihres Semicarbazons charakterisiert. Das letztere wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol in haarfeinen, gebogenen Nadeln vom Schmelzpunkt 188,5° erhalten. Die Analyse lieferte auf die Formel $C_{10}H_{17}N_3O$ stimmende Zahlen:

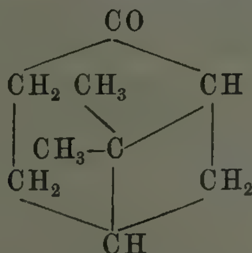
Ber. Prozente:	C 61,54,	H 8,72,	N 21,54.
Gef. „	„ 61,37,	„ 8,84,	„ 21,57.

Dem Nopinon selbst ist infolgedessen die Zusammensetzung $C_9H_{14}O$ zuzuschreiben und seine Entstehung aus Nopinsäure, die übrigens quantitativ verläuft, würde sich nach der Gleichung



$$C_{10}H_{16}O_3 + O = C_9H_{14}O + CO_2 + H_2O$$

vollziehen. Seine Konstitution läßt sich auf Grund der oben für die Nopinsäure aufgestellten Formel durch die Formel:



wiedergeben. Damit steht das Verhalten des Nopinons gegen Säuren und seine Oxydation zu Homoterpenylsäure im besten Einklang. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Keton, das gegen Kaliumpermanganatlösung in der Kälte ganz unbeständig ist, das also offenbar eine doppelte Bindung enthält, welche unter Sprengung des Tetramethylenringes entstanden gedacht werden kann.

Oxydation des Nopinons zu Homoterpenylsäure.

Nopinon reagiert mit rauchender Salpetersäure mit explosionsartiger Heftigkeit, wenn man die Säure zu dem Keton fließen läßt; die Ein-

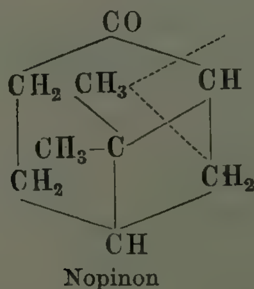
wirkung läßt sich mäßigen, wenn das Keton tropfenweise in das zehnfache Gewicht mit Eis gekühlter rauchender Salpetersäure eingetragen wird. Die Reaktion tritt schon in der Kälte ein und wurde durch allmähliche Steigerung der Temperatur bis auf 70° zu Ende geführt. Nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser wurde die Salpetersäure auf dem Wasserbade unter wiederholtem Ersatz des verdampfenden Wassers verjagt. Der zurückbleibende Sirup enthielt außer Spuren gelbgefärbter Substanzen (vermutlich Nitrophenole) etwas Oxalsäure, die durch Kochen mit überschüssiger Kalkmilch und Filtrieren entfernt wurde. Aus dem durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebrachten Filtrat konnte das Hauptprodukt der Reaktion durch Ansäuern und Extrahieren mit Äther isoliert werden. Beim Umkristallisieren aus Wasser wurden lange glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 100 bis 103° erhalten, welche in Äther ziemlich schwer löslich waren und in jeder Hinsicht mit denen der Homoterpenylsäure übereinstimmten.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_9H_{14}O_4$:

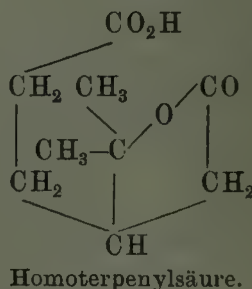
Ber. Prozente:	C 58,06,	H 7,53.
Gef. „	„ 57,85,	„ 7,65.

Auch die Titrierung ließ keinen Zweifel, daß eine Lactonsäure vorlag.

Der Übergang des Nopinons in Homoterpenylsäure ist leicht erklärlich, wenn man für das Nopinon die oben gegebene Konstitution annimmt:



Nopinon



Homoterpenylsäure.

---

235. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Neunzehnte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 29, 2775 [1896].)

Über das Pinen.

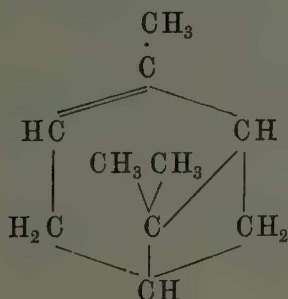
In der XIII., XV. und XVII. Mitteilung[1]) habe ich zwei direkte Oxydationsprodukte des Pinens — die α-Pinonsäure und die Pinoyl-

[1]) Ber. 29, 22, 326, 1907.

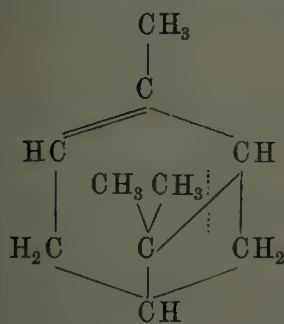
ameisensäure — beschrieben und Versuche mitgeteilt, welche den Zweck hatten, durch Abbau derselben ihre Konstitution und damit die des Pinens zu bestimmen. Diese Versuche haben jetzt durch den Abbau der beiden Säuren bis zur Norpinsäure, der Terebinsäure und der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure ihren Abschluß gefunden. Man wird sich überzeugen, daß man die Konstitution der zahlreichen Abkömmlinge des Pinens auf die einfachste Weise von der G. Wagnerschen Pinenformel ableiten kann, ohne auch nur ein einziges Mal zu der Annahme einer Umlagerung seine Zuflucht nehmen zu müssen.

In der folgenden theoretischen Auseinandersetzung habe ich der Übersichtlichkeit wegen alles zusammengestellt, was von Beobachtungen anderer Forscher und von den meinigen in Betracht kommt. Daran schließt sich ein Bericht über die neu hinzukommenden experimentellen Ergebnisse.

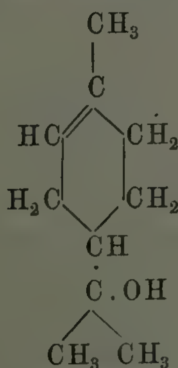
Die Pinenformel von Georg Wagner



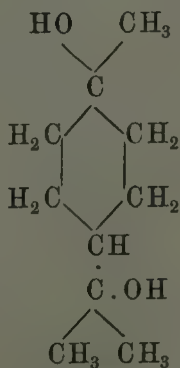
enthält eine doppelte Bindung, einen Sechsring und einen dimethylierten Tetramethylenring, welchen ich „Picean“ nennen will. Der Übergang des Pinens in Terpineol und Terpin findet nach demselben Autor durch hydrolytische Sprengung des Piceanringes in folgender Weise statt:



Pinen

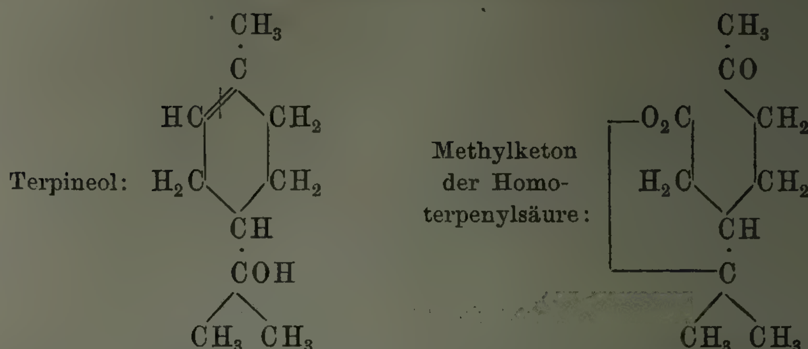


Terpineol



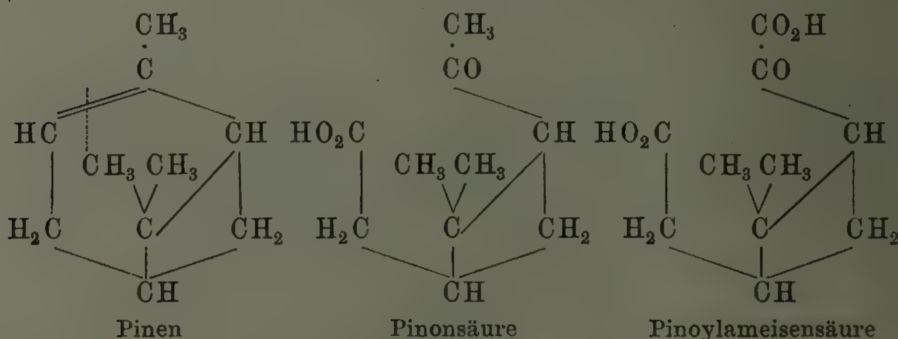
Terpin

Oxydiert man das Terpineol, so entsteht nach Wallach durch Sprengung der doppelten Bindung und darauffolgende Lactonbildung das Methylketon der Homoterpenylsäure:

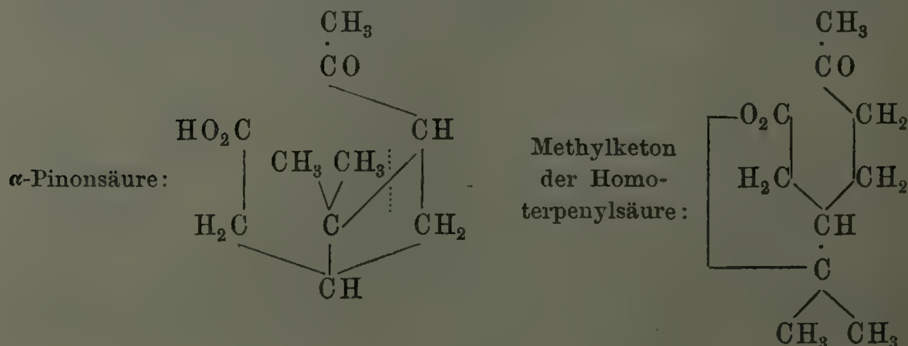


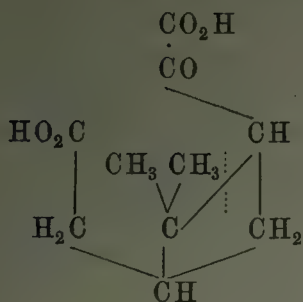
Pinen wird demnach durch hydrolytische Sprengung des Piceanringes und darauffolgende Oxydation in das Methylketon übergeführt. Da nun der umgekehrte Weg, Oxydation des Pinens und darauffolgende hydrolytische Sprengung, zu demselben Methylketon führt, so schließe ich, daß der Piceanring in dem Oxydationsprodukt des Pinens — der α-Pinonsäure — derselbe ist wie im Pinen. Eine weitere Bestätigung dieser Annahme finde ich in dem Umstande, daß die Pinoylameisensäure, welche zu der α-Pinonsäure in dem Verhältnisse steht wie eine α-Ketonsäure zu einem Methylketon, bei der hydrolytischen Sprengung eine Säure liefert, die ebenfalls zu dem Methylketon der Homoterpenylsäure in dem Verhältnis der zugehörigen α-Ketonsäure steht.

Oxydation des Pinens:

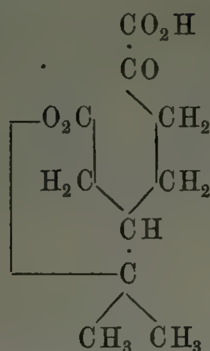

Pinen — Pinonsäure — Pinoylameisensäure

Hydrolyse der α-Pinonsäure und der Pinoylameisensäure:



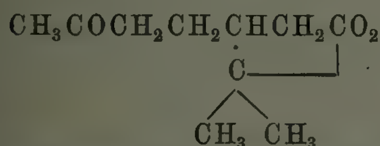


Pinoylameisensäure

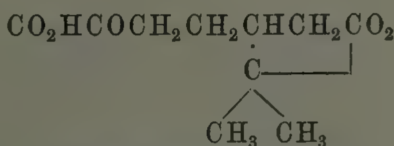


Homoterpenoylameisensäure

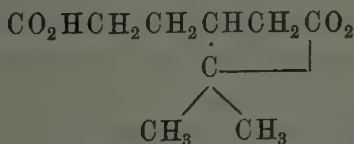
Nachdem jetzt bewiesen worden ist, daß die Oxydation des Terpineols zu derselben Substanz führt wie die Hydrolyse der α-Pinonsäure, nämlich zum Methylketon der Homoterpenylsäure, handelt es sich darum, nachzuweisen, daß dieser Substanz wirklich die angenommene Konstitution zukommt. Ein systematischer Abbau des Methylketons ist nicht gelungen, Wallach[1]) sowie Mahla und Tiemann[2]) haben nur Terpenylsäure und Terebinsäure erhalten können. Dagegen gestattet die Homoterpenoylameisensäure die Loslösung eines Kohlenstoffatoms nach dem andern:



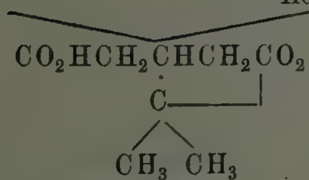
Methylketon der Homoterpenylsäure



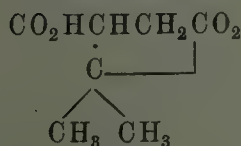
Homoterpenoylameisensäure



Homoterpenylsäure



Terpenylsäure

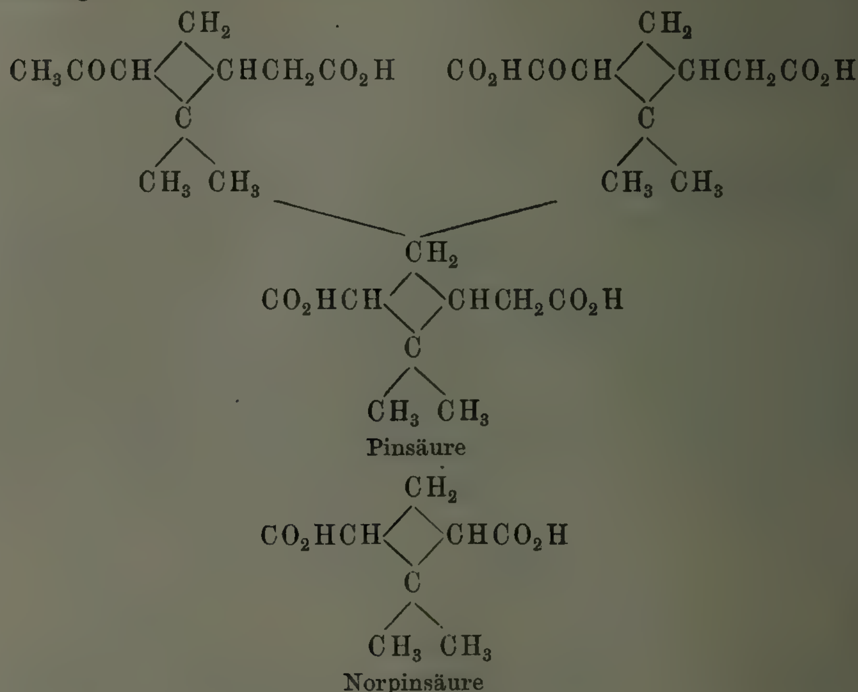


Terebinsäure

---

[1]) Lieb. Ann. **277**, 118. — [2]) Ber. **29**, 935, 2621.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich, daß der Piceanring in der α-Pinonsäure und der Pinoylameisensäure derselbe ist wie der im Pinen, und es handelt sich deshalb jetzt darum, die Natur dieses Ringes festzustellen. Es kann dies durch Isolierung desselben oder durch Darstellung einer möglichst einfachen Verbindung geschehen. Letzteres wurde durch Abbau der Pinonsäure und der Pinoylameisensäure bewerkstelligt:



Die Norpinsäure besitzt die Formel



$$CO_2H \,.\, C_6H_{10} \,.\, CO_2H.$$

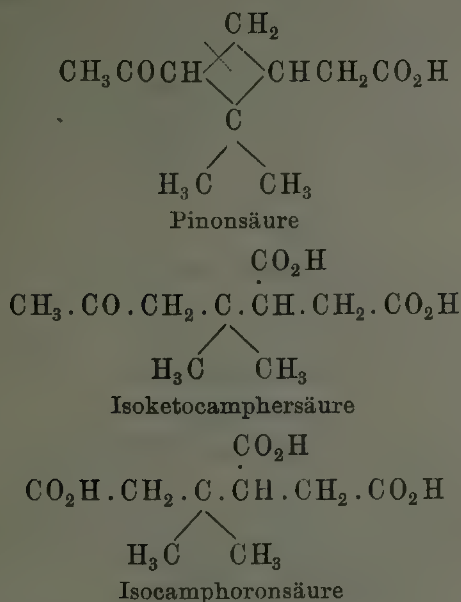
Sie enthält nicht eine doppelte Bindung, da sie enorm beständig ist, und es ist daher das Vorhandensein eines gesättigten Ringes in derselben anzunehmen, und zwar des Piceanringes, da kein Grund zu einer Umlagerung vorliegt.

Oxydationssprengung des Piceanringes.

Tiemann und Semmler haben durch Oxydation der rohen Pinonsäure mit Chromsäuregemisch die Isooxycamphersäure von Thiel, welche sie Isoketocamphersäure genannt haben, und die Isocamphoronsäure dargestellt. Der Gehalt dieser beiden Säuren an Wasserstoff beweist, daß in ihnen kein Ring mehr vorhanden ist. Da das lange Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine Umlagerung möglich erscheinen läßt, war es erwünscht, daß bei der Pinoylameisensäure eine analog verlaufende Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur und in alkalischer Lösung — also unter Bedingungen, die eine Um-

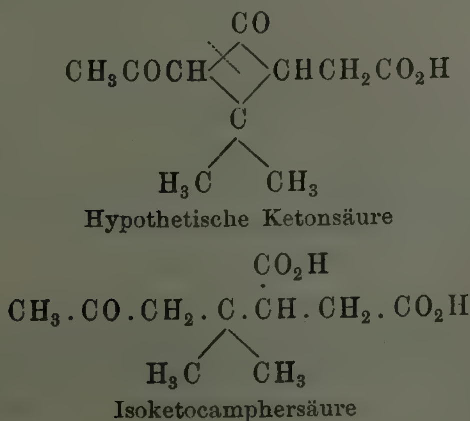
lagerung sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen — bewerkstelligt werden konnte.

Tiemann und Semmler haben durch Oxydation der Pinonsäure eine zweibasische Ketonsäure — die Isoketocamphersäure — erhalten, welche durch Brom und Alkalilauge unter Abspaltung einer Methylgruppe in die dreibasische Isocamphoronsäure übergeht. Unter Zugrundelegung meiner Pinonsäureformel läßt sich diese Reaktion folgendermaßen formulieren:



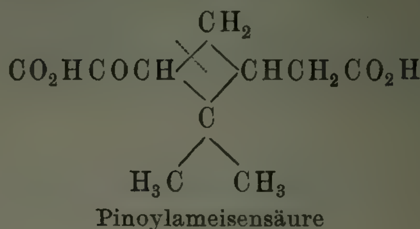
Pinonsäure
Isoketocamphersäure
Isocamphoronsäure

Man könnte gegen diese Erklärung einwenden, daß bei einer Oxydationssprengung des Ringes an der bezeichneten Stelle der Pinonsäure beide voneinander sich trennenden Kohlenstoffatome oxydiert werden müßten. Es verliert indessen der Umstand, daß das eine dieser Atome in die Methylengruppe übergeht, alles Auffallende, wenn man annimmt, daß der Oxydation des einen Atoms zu einer Ketongruppe eine Hydrolyse des Ringes folgt:

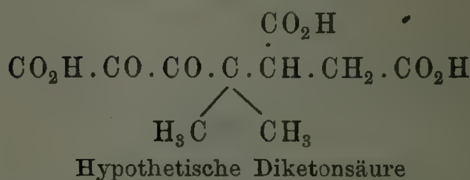


Hypothetische Ketonsäure
Isoketocamphersäure

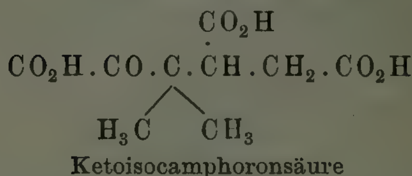
Bei der Oxydationssprengung der Pinoylameisensäure mittelst Chlornatron muß man annehmen, daß die Sprengung unter gleichzeitiger Oxydation der beiden Kohlenstoffatome stattfindet. Daß dann die so entstandene α, β-Diketonsäure eine Kohlensäure verliert, kann nicht auffallen.



Pinoylameisensäure

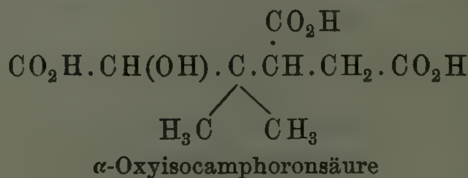


Hypothetische Diketonsäure

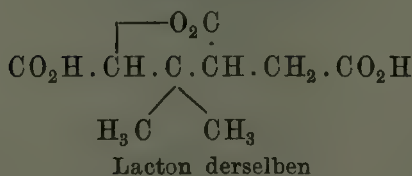


Ketoisocamphoronsäure

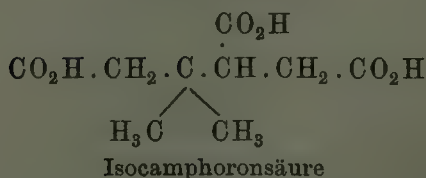
Diese Ketoisocamphoronsäure ist eine α-Ketonsäure der Isocamphoronsäure, sie geht durch Reduktion mittelst Natriumamalgam in das Lacton einer α-Oxyisocamphoronsäure über, welche bei der Behandlung mit Jodwasserstoff so gut wie quantitativ Isocamphoronsäure liefert:



α-Oxyisocamphoronsäure



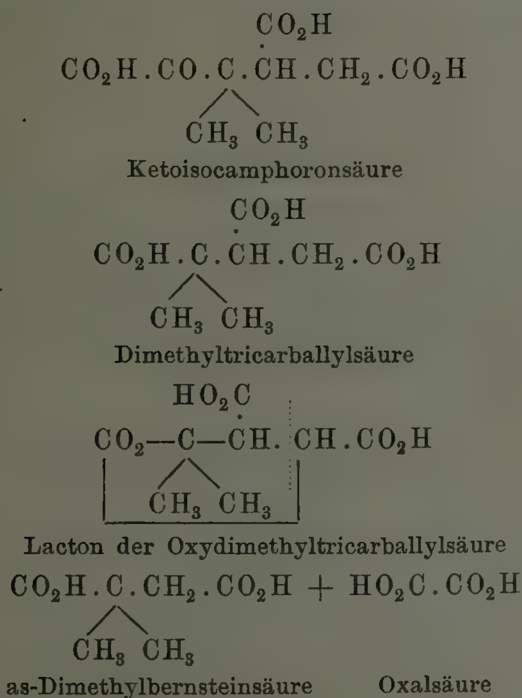
Lacton derselben



Isocamphoronsäure

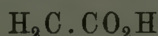
Es ist somit bewiesen, daß die Oxydationssprengung bei Behandlung der Pinonsäure mit Chromsäuregemisch einerseits, und andererseits der Pinoylameisensäure mit Chlornatron in demselben Sinne verläuft.

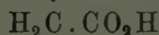
Die Ketoisocamphoronsäure reagiert als α-Ketonsäure mit Bleisuperoxyd und liefert dabei die von Tiemann und Semmler bei der Oxydation der Pinonsäure mit Permanganat erhaltene Dimethyltricarballylsäure. Da es für die Formulierung der Pinonsäure und ihrer Derivate von fundamentaler Wichtigkeit ist, die Konstitution dieses Abbauproduktes zu kennen, wurde die Dimethyltricarballylsäure weiter abgebaut in der Hoffnung, zur asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure zu gelangen. Dieses Ziel wurde in folgender Weise erreicht. Behandelt man die Säure nach der Volhardschen Methode mit Brom, so entsteht eine Lactonsäure, welche einer α-Oxydimethyltricarballylsäure entspricht. Da die Lactone mit Bleisuperoxyd nicht oder nur sehr unvollkommen reagieren, wurde die Substanz mit Kali geschmolzen und auf diese Weise in Oxalsäure und asymmetrische Dimethylbernsteinsäure zerlegt:



Durch diesen Befund ist die Formel der Dimethyltricarballylsäure vollständig festgestellt, vorausgesetzt, daß die Säure kein Derivat der Malonsäure ist. Um dies zu ermitteln, wurde dieselbe nach dem Vorgange von W. H. Perkin jun. mit Wasser auf 230° erhitzt. Es trat keine Zersetzung ein, und es ist damit die Malonsäuregruppe ausgeschlossen.

Daß die Säure nicht anders konstituiert sein kann, ergibt sich aus folgender Betrachtung. Eine dreibasische Säure, welche sechs Kohlenstoffatome und keine Malonsäuregruppe enthält, kann nur folgendermaßen formuliert werden:





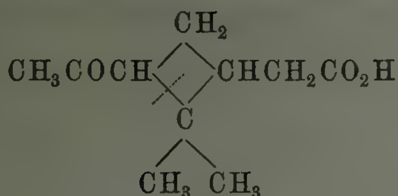
In eine solche Säure können ferner zwei Methylgruppen nur an den beiden Endkohlenstoffatomen eingefügt werden. Da dieselben gleichberechtigt sind, gibt es nur eine solche Säure.

Überblickt man die Gesamtheit der erhaltenen Resultate, so ergibt sich, daß die Wagnersche Pinenformel gestattet, die Formeln dieser zahlreichen Derivate in der einfachsten Weise abzuleiten, ohne auch nur ein einziges Mal zu der Annahme einer außergewöhnlichen Reaktion oder einer Umlagerung seine Zuflucht nehmen zu müssen. Man könnte sich hiermit als Beweis für die Richtigkeit der Pinenformel begnügen, indessen möchte ich den Einwendungen des Herrn Tiemann gegenüber doch noch folgendes zur Erläuterung der obigen Auseinandersetzung bemerken.

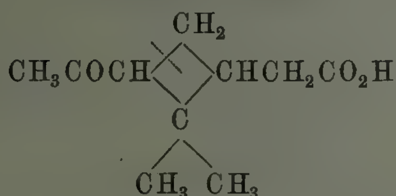
Betrachtungen über die Beständigkeit des Tetramethylenringes.

Der Tetramethylenring ist im Pinen, in der Pinonsäure und in der Pinoylameisensäure von nahezu gleicher Unbeständigkeit und wird bei allen drei Substanzen durch verdünnte Säuren in dem gleichen Sinne hydrolytisch gesprengt. Es kann also kein Zweifel über die Identität desselben in den drei Verbindungen walten. Dagegen zeigt die Pinsäure, welche keine Carbonylgruppe enthält, eine ganz außergewöhnliche Beständigkeit. Herr Tiemann meint nun, dieses Beständigwerden des Ringes müsse einer Umlagerung desselben zugeschrieben werden. Ich halte diese Annahme für unberechtigt, weil die Bildung der Pinsäure unter den verschiedensten Bedingungen — alkalisches Bromnatron, Salpetersäure, Bleisuperoxyd — erfolgt, und glaube, daß die Beständigkeit des Tetramethylenringes in der Pinsäure und der Norpinsäure dem Einfluß der Carboxylgruppen zuzuschreiben ist, entsprechend den Beobachtungen von E. Buchner bei den Carbonsäuren des Trimethylens. Ein mit Carboxylen verbundener, nicht sprengbarer Ring müßte demnach sprengbar werden, wenn man aus der Carboxylgruppe die Methylketon- oder die α-Ketonsäuregruppe herstellt. Mit anderen Worten: wenn es gelänge, die Pinsäure an der richtigen Stelle in das Monomethylketon zu verwandeln, so würde diese Substanz mit der Pinonsäure identisch sein, und der Tetramethylenring würde seine Sprengbarkeit wieder erlangen. Dieser die Sprengbarkeit bewirkende Einfluß der Carbonylgruppe wird sich voraussichtlich in erster Linie auf dasjenige Kohlenstoffatom des Tetramethylens erstrecken, welches direkt mit der Carbonylgruppe in Verbindung steht, und so erklärt sich, daß der Ring in der Pinonsäure stets an dieser Stelle gesprengt wird. Und zwar geschieht dies bei der Hydrolyse auf der entgegengesetzten Seite wie

bei der Oxydation, weil die Hydrolyse am leichtesten an einem quaternär gebundenen Kohlenstoffatom stattfindet, während die Oxydation begreiflicherweise die Methylengruppe vorziehen wird. So erklären sich also diese beiden verschiedenen Sprengungsarten der Pinonsäure auf das einfachste, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



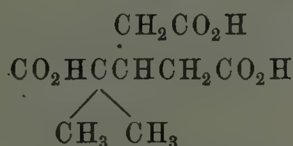
Hydrolytische Spaltung



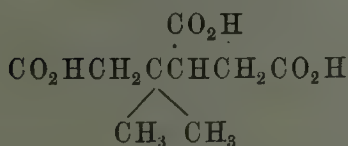
Spaltung durch Oxydation

Die Konstitution der Isocamphoronsäure.

Herr Tiemann[1]) hat ganz vor kurzem durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure aus Isocamphoronsäure Terpenylsäure erhalten und schließt daraus, daß meine Formel der Isocamphoronsäure unrichtig ist.



Tiemanns Formel



Meine Formel

Das Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure ist aber eine so gewaltsame Reaktion, daß man meines Erachtens auf das Ergebnis eines solchen Versuchs keinen besonderen Wert legen kann.

Diskussion der Formel der Norpinsäure.

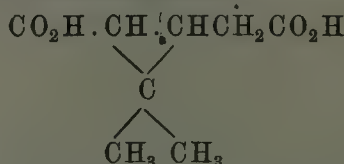
Wie man von einer Formel des Pinens zu einer bestimmten Formel der Norpinsäure gelangt, so kann man auch umgekehrt, von irgend

[1]) Ber. 29, 2612.

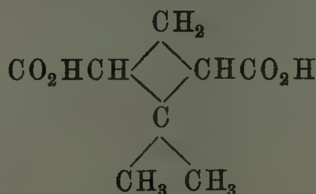
einer Formel der Norpinsäure ausgehend, untersuchen, ob dieselbe zu einer Pinenformel führt, welche in einfacher Weise die Bildung von Terpineol und Terpin erklärt. Daneben muß diese Formel wegen der Entstehung eines Terebinsäurederivats und der Isocamphoronsäure die Bildung einer Isopropylgruppe und einer dreibasischen, zwei Methyl an einem Kohlenstoffatom enthaltenden Säure verständlich machen, d. h. sie muß drei Bedingungen genügen.

Betrachtet man nun die Formel der Norpinsäure $CO_2H . C_6H_{10} . CO_2H$, so ergibt sich zunächst, daß die Gruppe C_6H_{10} wegen der darin enthaltenen zwei Methylgruppen weder ein Sechs- noch ein Fünfring sein kann, man hat nur die Wahl zwischen einem Vier- und einem Dreiring. Hiernach sind nur sechs Formeln möglich, wie man sich leicht überzeugen kann, und zwar zwei mit dem Piceanring und vier mit einem Trimethylenring.

Außer der als richtig angenommenen Formel gibt aber nur folgende ein Pinen, das in Terpin überführbar ist:



Eine dieser Formel entsprechende Säure kann aber nicht durch Oxydation in eine dreibasische Säure verwandelt werden, folglich ist nur die oben aufgestellte Formel der Norpinsäure



brauchbar.

Experimenteller Teil.

Pinonsäure.

Tiemann und Semmler haben in ihrer ersten Mitteilung[1]) über die Pinonsäure dieselbe als eine ölige Säure beschrieben, welche zwei Oxime vom Schmelzpunkt 125° und 160° liefert. In einer späteren Mitteilung[2]) haben sie, nachdem die kristallisierende α-Pinonsäure von mir entdeckt war, dieselbe Säure in ihrer öligen Säure aufgefunden. Sie schreiben derselben eine schwache Drehung nach rechts zu und sind der Ansicht, daß die ölige Säure ein Gemisch der α-Pinonsäure mit einer stärker nach rechts drehenden öligen isomeren Säure ist.

[1]) Ber. 28, 1344. — [2]) Ber. 29, 529.

Was die Oxime dieser Säuren betrifft, so haben sie in der ersten Mitteilung angegeben, daß die ursprüngliche ölige Säure zwei vom Schmelzpunkt 125° und 160° gibt. In der zweiten Mitteilung bestätigen sie meine Angabe, daß das Oxim der α-Pinonsäure bei 150° schmilzt, und fügen hinzu, daß der Schmelzpunkt der Oxime aus der stärker rechts drehenden Säure zwischen 125° und 162° schwankt. Ich kann die Richtigkeit dieser Beobachtungen nur zum Teil bestätigen. Zunächst habe ich schon früher gefunden [1]), daß die α-Pinonsäure auch aus inaktivem Pinen entsteht und demgemäß inaktiv ist. Zum Überfluß wurde jetzt noch konstatiert, daß die aus aktivem Pinen entstandene Säure in einer 9,3 proz. Chloroformlösung im 1 dm-Rohr ebenfalls optisch inaktiv ist [2]). Gefunden wurde eine Drehung von 1,5′ nach rechts. Ebenso war auch das Oxim inaktiv, gefunden wurde in 9 proz. Methylalkohollösung eine Drehung von 0,3′ nach links.

Dagegen konnten aus den Mutterlaugen zwei optisch aktive Oxime isoliert werden.

Die nach dem Auskristallisieren der α-Pinonsäure zurückbleibende sirupförmige Mutterlauge wurde mittelst Kaliumbisulfit auf Pinoylameisensäure verarbeitet und der zum Waschen der festen Sulfitverbindung benutzte Äther verdunstet. Nach Entfernung der aus diesem Extrakt auskristallisierenden α-Pinonsäure wurde der ölig bleibende Teil im Vakuum destilliert, und die niedriger, bei 210 bis 220° unter 50 mm Druck, siedende Hälfte mit salzsaurem Hydroxylamin, Kaliumacetat und Essigsäure behandelt. Die ausgeschiedenen Kristalle konnten durch Methylalkohol in zwei Oxime zerlegt werden, die als β- und γ-Oxime beschrieben sind.

β-Pinonsäureoxim.

Durch Auslaugen des Rohproduktes mit Methylalkohol und mehrfaches Umkristallieren des gelösten Teils aus demselben Lösungsmittel erhielt man große, rechteckige Tafeln vom Schmelzpunkt 128°, die in Äther und Wasser ziemlich schwer, in anderen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{17}NO_3$:

Ber. Prozente:	C 60,30,	H 8,54.
Gef. „	„ 60,32,	„ 8,74.

Titration: 0,0783 g brauchten zur Neutralisation 3,95 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, berechnet 3,93 ccm.

Die Substanz dreht die Polarisationsebene ziemlich stark nach rechts. Eine 8,2 Proz. Oxim enthaltende Ätherlösung drehte im 1 dm-Rohr 2° 18′ nach rechts. Dieses Oxim ist offenbar identisch mit dem

[1]) Ber. 29, 26. — [2]) Die Pinoylameisensäure drehte in 22,3 proz. Ätherlösung im 1 dm-Rohr 14,5′ nach rechts.

von Tiemann und Semmler erhaltenen, von dem sie den Schmelzpunkt 125° angeben.

γ-Pinonsäureoxim.

Das nach dem Waschen mit Methylalkohol zurückbleibende Kristallpulver wurde durch Umkristallisieren aus Essigsäure gereinigt. Es stellte dann ein Pulver von mikroskopischen Kristallen dar, die nach Herrn Villigers Beobachtung hemimorphe Ausbildung zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 190 bis 191°. Die Löslichkeit in allen Lösungsmitteln ist viel geringer als die des β-Oxims, am größten in Eisessig, Aceton und Alkohol.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{17}NO_3$:

Ber. Prozente:	C 60,30,	H 8,54.
Gef.	„ 60,36,	„ 8,78.

Titration: 0,1118 g brauchten 5,80 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, berechnet 5,62 ccm. Die Substanz dreht die Polarisationsebene ungefähr gleich stark nach links wie das β-Oxim nach rechts. Dieselben können aber wegen ihrer ganz verschiedenen Eigenschaften nicht bloß optische Antipoden sein. Eine 2,8 Proz. Oxim enthaltende methylalkoholische Lösung drehte im 1 dm-Rohr 47,5′ nach links. Tiemann und Semmler haben dieses Oxim nicht im reinen Zustande isoliert.

Die Ausbeute von α-Pinonsäure betrug 20 bis 25 Proz. des angewandten Pinens, an β- und γ-Oxim jedoch nur 1 bis 2 Proz. Eine weitere Untersuchung dieser beiden Substanzen wurde unterlassen, weil die Herren Tiemann und Semmler damit beschäftigt sind.

Zum Schluß bemerke ich, daß aus dem sauren Teil der Oxydationsprodukte des Pinens folgende Substanzen von mir isoliert worden sind: α-Pinonsäure, β- und γ-Pinonsäureoxim, Pinoylameisensäure und die Nopinsäure von Villiger. In der Mutterlauge der Pinoylameisensäure befindet sich ferner noch eine Substanz, welche beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd in wässeriger Lösung Kohlensäure und Norpinsäure gibt, die also die Konstitution einer Norpinoylameisensäure haben muß. Diese Annahme wurde bestätigt durch die Darstellung einer festen Kaliumbisulfitverbindung und eines kristallinischen Silbersalzes, welches sich entsprechend dem Verhalten der Pinoylameisensäure bildet, wenn man die Säure mit Silbernitrat ohne Zusatz von Ammoniak zusammenbringt. Die Pinononsäure, das Methylketon der Norpinsäure, welches G. Wagner bei der Oxydation des Pinens mit 1proz. Permanganatlösung erhalten hat, wurde nicht aufgefunden.

Unter den neutralen Oxydationsprodukten des Pinens wurde noch eine schön kristallisierte Substanz von lactonartigem Verhalten aufgefunden, welche ich Pinarin nennen will. Näher untersucht habe ich dieselbe nicht, da Herr G. Wagner mit der Bearbeitung der neutralen Oxydationsprodukte des Pinens beschäftigt ist.

Pinarin.

Die Fraktion der neutralen Oxydationsprodukte des Pinens, welche bei 150 bis 180° unter 15 mm Druck übergeht, schied im Laufe der Zeit Kristalle ab, welche durch Absaugen auf Ton und Umkristallisieren aus heißem Ligroin in Form langer, konzentrisch verwachsener Nadeln erhalten wurden vom Schmelzpunkt 66 bis 68°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{14}O_3$.

Ber. Prozente:	C 65,93,	H 7,69.
Gef. „	„ 65,91,	„ 8,03.

Die Titration ergab für ein Lacton etwas zu hohe Werte: z. B. anstatt 7,40 ccm 8,45 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, ferner anstatt 5,97 ccm 7,96. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß auch die Analyse nicht ganz scharf stimmende Zahlen gegeben hat, kann die Formel des Pinarins nicht als sicher festgestellt betrachtet werden. Mit Phenylhydrazin reagiert dasselbe nicht; es schmeckt schwach bitter, ist in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser und in Ligroin schwerer löslich. Die Substanz ist indifferent gegen Permanganat, wird aber beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ungesättigt. Die Ausbeute betrug etwa 1 Proz. vom Pinen.

Versuche zum Abbau der Norpinsäure.

Wenn man bei der Bromierung der Norpinsäure verfährt, wie bei derjenigen der Pinsäure, d. h. die für den Eintritt eines Bromatoms berechnete Menge Brom nimmt, so bleibt ein großer Teil der Säure unverändert. Bei einem Überschuß von Brom erhält man dementsprechend ein Produkt, welches nahezu 2 At. Brom enthält. Dies Verhalten ist in Übereinstimmung mit den Formeln der Pinsäure und der Norpinsäure; die unsymmetrisch gebaute Pinsäure liefert zunächst vorzugsweise Monobromderivat, während die symmetrische Norpinsäure von vornherein zweimal bromiert wird. Als die Säure nach dem S. 468 beschriebenen Verfahren 12 Stunden auf dem Wasserbade mit einem großen Überschuß von Brom behandelt, und das entstandene Produkt mit Wasser gekocht wurde, konnte mit Äther aus dem Wasser eine gebromte Säure extrahiert werden, welche zum Teil kristallisierte. Die Kristalle gaben bei der Analyse Zahlen, welche etwas unter dem Bromgehalt einer Dibromsäure liegen. Beim Kochen mit Barytwasser bildete sich eine bromfreie, in Tafeln kristallisierende, in Wasser leicht lösliche Säure; beim Kochen mit Silberacetat in Wasser entstanden sehr schwer lösliche, blätterige Kristalle, die sich beim Eindampfen mit Wasser in eine sehr leicht lösliche, nur sehr allmählich kristallisierende Substanz verwandelten. Aus alledem sieht man, daß der Abbau der äußerst beständigen Norpinsäure nach dem bei der Pinsäure befolgten Verfahren möglich ist, da die erwähnten Substanzen unzweifelhaft Oxysäuren oder

Lactonsäuren sind; indessen wurden diese Versuche wegen der Kostspieligkeit des Materials aufgegeben, als durch Behandlung der Pinoylameisensäure mit Chlornatron ein leichter zugänglicher Weg zum Abbau aufgefunden wurde.

Abbau der Homoterpenylsäure.

Die Pinoylameisensäure lagert sich beim Erwärmen mit Säuren in eine Lactonsäure um, welche als Homoterpenoylameisensäure bezeichnet wurde, weil sie bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd unter Kohlensäureabspaltung in eine Säure von der Zusammensetzung der Homoterpenylsäure überging (S. 476). Es war nun noch der Beweis beizubringen, daß letztere wirklich ein Homologes der Terpenylsäure ist. Dies gelang durch Oxydation mit roher Salpetersäure, indem sie dabei Terpenylsäure sowie etwas Terebinsäure lieferte.

Da vorher nachgewiesen war, daß Homoterpenoylameisensäure bei der Behandlung mit Salpetersäure Homoterpenylsäure liefert, wurde erstere direkt mit konzentrierter roher Salpetersäure 3 bis 4 Stunden bis zum schwachen Sieden erwärmt. Nach dem Verjagen der Salpetersäure auf dem Wasserbade wurde die gebildete Oxalsäure durch Behandlung mit Kalkmilch entfernt, und das wieder isolierte Säuregemisch nach der Tiemannschen [1]) Methode durch Behandlung mit Chloroform und Äther in Terpenylsäure und Terebinsäure zerlegt. Die Terpenylsäure wurde charakterisiert durch den Schmelzpunkt der wasserhaltigen Säure 56 bis 59°, der getrockneten Säure 88 bis 90°, und durch das in kleinen Täfelchen kristallisierende Barytsalz der Diaterpenylsäure. Die Terebinsäure zeigte den Schmelzpunkt 172 bis 175° und die dieser Säure zukommende Kristallform: würfelförmige Prismen.

Reduktion der Pinoylameisensäure.

Die Pinoylameisensäure wurde in Soda gelöst und mit Natriumamalgam behandelt, bis eine Probe nicht mehr die Ketonreaktion gab. Die durch Ausäthern der angesäuerten Lösung isolierte Säure wurde durch Umkristallisieren aus wenig Wasser gereinigt. Sie zeigte die Zusammensetzung einer Oxyhomopinsäure $C_{10}H_{16}O_5$:

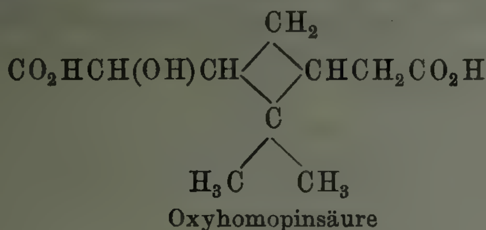
Ber. Prozente:	C 55,56,	H 7,41.
Gef. „	„ 55,35,	„ 7,74.

Der Schmelzpunkt liegt bei 130 bis 133°. Die Säure ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus langsam in rhombischen, zu Warzen verwachsenen Blättchen. Sie ist auch in Äther leicht, in Chloroform dagegen schwerer löslich.

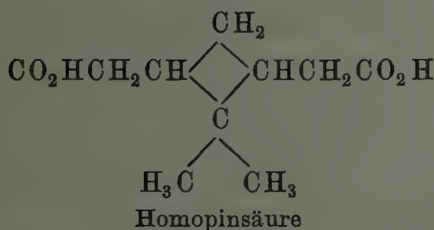
Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Einkochen als klein-kristallinisches Pulver ab. Mit Kupferacetat ent-

[1]) Tiemann und Mahla, Ber. 29, 928.

steht beim Kochen eine hellblaue, pulverige Fällung, die sich in der Kälte wieder löst. Mit Bleisuperoxyd reagiert die Säure unter Kohlensäureentwickelung und Bildung einer Aldehydsäure. Die Säure ist in der Absicht dargestellt worden, um durch Reduktion mit Jodwasserstoff aus derselben eine symmetrische Homopinsäure darzustellen:



Oxyhomopinsäure



Homopinsäure

Es gelang dies aber nicht, da zum größten Teil Harz und Kohlenwasserstoffe gebildet wurden. Daneben entstand nur wenig von einer kristallisierten Säure, die nicht näher untersucht wurde.

α-Ketoisocamphoronsäure
(Dimethyltricarballoylameisensäure).

Bromnatron und Chlornatron wirken auf die Pinoylameisensäure ohne Bildung von Bromoform oder Chloroform oxydierend ein. Unter gewissen Bedingungen entsteht dabei die kristallisierte α-Ketoisocamphoronsäure. Die beste Ausbeute wurde folgendermaßen erhalten: Pinoylameisensäure wurde in Portionen von 5 bis 10 g in der 20fachen Menge Natronlauge vom spez. Gew. 1,23 gelöst, und hierzu eine Auflösung von Chlornatron gegossen, die 5 At. wirksamen Sauerstoffs entsprach. Diese Lösung wurde durch Einleiten von Chlor in 10 proz. Natronlauge unter Eiskühlung bis zum Auftreten von freiem Chlor dargestellt. Die anzuwendende Menge muß durch Titration ermittelt werden. Das Gemisch wurde darauf schnell durch warmes Wasser auf 25^0 erwärmt, die Temperatur steigt dann rasch auf 35^0 und muß durch Abkühlen auf dieser Höhe erhalten werden. Nach mehrstündigem Stehen wurde zur Zerstörung einer kleinen Menge von Chlornatron Bisulfit zugesetzt, angesäuert, mit Ammonsulfat gesättigt und mit Essigäther extrahiert. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterblieb eine großenteils kristallinische Masse, die durch Waschen mit Äther, Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Die Gesamtausbeute an Kristallen betrug im besten Fall 55 Proz.

Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_{12}O_7$.

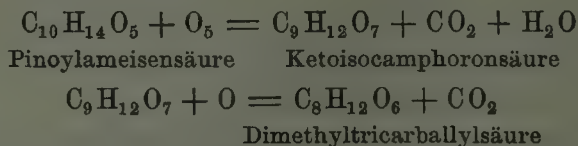
Ber. Prozente: C 46,55, H 5,17.
Gef. „ „ 46,56, „ 5,38.

Titration: 0,1153 g erforderten in alkoholischer Lösung im Kältegemisch bis zur beginnenden Rötung 13,55 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, bis zur völligen Rötung 14,25 ccm, berechnet für eine dreibasische Säure 14,91 ccm. Aus der zweibasischen Pinoylameisensäure ist daher eine dreibasische Säure entstanden.

Die Säure schmilzt bei 186 bis 187° unter Gasentwickelung und gibt ein sirupförmiges Anhydrid, welches beim Kochen mit Wasser die Säure regeneriert. Sie kristallisiert aus Wasser in sechs- und achtseitigen Tafeln und Blättern, ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, schwer löslich in Essigäther und fast unlöslich in Äther und Chloroform. Das Silbersalz, aus dem Ammonsalz nach dem Wegkochen des Ammoniaks dargestellt, bildet ein aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver, welches aus heißem Wasser umkristallisiert werden kann. Es enthält nur 2 At. Silber. Die Formel $C_9H_{10}Ag_2O_7$ verlangt Prozente Ag 48,43; gefunden 48,63.

Mit Kupferacetat entsteht keine Fällung, beim Kochen bildet sich aber Kupferoxydul. Dasselbe tritt ein beim Kochen mit Fehlingscher Lösung, in der Kälte ist sie aber sogar gegen Permanganat beständig. Mit Phenylhydrazin wurde auffallenderweise keine Reaktion erhalten, obgleich das Verhalten gegen Bleisuperoxyd den unzweideutigen Beweis liefert, daß die Säure eine α-Ketonsäure ist. Kocht man nämlich die wässerige Lösung mit Bleisuperoxyd und etwas Essigsäure, so bildet sich unter reichlicher Kohlensäureentwickelung die um ein Atom Kohlenstoff ärmere Dimethyltricarballylsäure von Tiemann und Semmler[1]).

Da die Richtigkeit der von diesen Autoren für diese Säure aufgestellten Formel weiter unten bewiesen wird, so kann der Zusammenhang der drei Säuren — Pinoylameisensäure, Ketoisocamphoronsäure und Dimethyltricarballylsäure — durch folgende Formeln dargestellt werden:



$$C_{10}H_{14}O_5 + O_5 = C_9H_{12}O_7 + CO_2 + H_2O$$
Pinoylameisensäure Ketoisocamphoronsäure

$$C_9H_{12}O_7 + O = C_8H_{12}O_6 + CO_2$$
Dimethyltricarballylsäure

In bezug auf die Konstitutionsformeln dieser Säuren verweise ich auf den theoretischen Teil.

Wie brauchbar übrigens das Bleisuperoxyd zum Nachweis und zum Abbau einer α-Ketonsäure ist, geht daraus hervor, daß die Ketoisocamphoronsäure stundenlang mit rauchender Salpetersäure gekocht werden kann, ohne daß eine Oxydation eintritt.

---

[1]) Ber. 28, 1344.

Dimethyltricarballylsäure.

Zur Darstellung dieser Säure empfiehlt es sich, die wässerige Lösung der Ketoisocamphoronsäure mit Bleisuperoxyd und so viel Essigsäure, daß sich kein Bleisalz ausscheidet, auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung zu erwärmen, dann aus der abfiltrierten Flüssigkeit das Blei mit Schwefelsäure auszufällen und die durch Eindampfen von der Essigsäure befreite Masse im Vakuum zu destillieren.

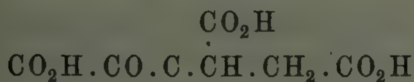
Es geht dabei ein Sirup über, der rasch zu Kristallen erstarrt, welche aus Essigäther umkristallisiert werden. Dieser Körper ist die schon von Tiemann und Semmler beschriebene Anhydrodimethyltricarballylsäure von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_5$.

Ber. Prozente:	C 51,61,	H 5,38.
Gef. „	„ 51,41,	„ 5,51.

Die Anhydrosäure kristallisiert in großen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 145 bis 146° (Tiemann 142,5°). Durch Kochen mit Wasser entsteht daraus die in Wasser leicht lösliche Dimethyltricarballylsäure, welche in Warzen von dünnen, mikroskopischen Prismen kristallisiert vom Schmelzpunkt 149 bis 151° (Tiemann 144°). Sie hatte alle von Tiemann und Semmler angegebenen Eigenschaften. Die ganz reine Säure scheint übrigens einen noch höheren Schmelzpunkt, nämlich 156 bis 157°, zu besitzen, welcher bei einer Probe, die mit Wasser auf 230° erhitzt worden war, beobachtet wurde. Diese Säure kristallisierte sehr viel schöner, gab aber beim Erhitzen eine Anhydrosäure von demselben Schmelzpunkt, wie der früher beobachtete, so daß die Wirkung des Erhitzens mit Wasser sich wahrscheinlich nur auf die Zerstörung von Verunreinigungen erstreckt hat.

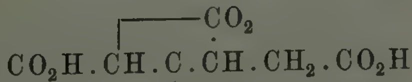
Lacton der α-Oxyisocamphoronsäure.

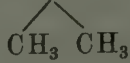
In Übereinstimmung mit der Annahme, daß das Oxydationsprodukt der Pinoylameisensäure eine Ketonsäure ist, läßt es sich durch Natriumamalgam reduzieren. Es entsteht dabei aber nicht eine α-Oxysäure, sondern das Lacton derselben:





Ketoisocamphoronsäure





Lacton der α-Oxyisocamphoronsäure

3 g Ketonsäure wurden in 30 g Wasser und der nötigen Menge Soda gelöst und unter Eiskühlung mit einem Überschuß an Natriumamalgam reduziert. Das Amalgam zerfloß rasch, zum Schluß wurde noch auf dem Wasserbade bis zur starken Wasserstoffentwickelung erwärmt. Die mit Schwefelsäure angesäuerte und mit Ammonsulfat ge-

sättigte Flüssigkeit gab an Äther eine kristallinische Substanz ab, welche aus Wasser umkristallisiert wurde. Es wurden so dicke, große Prismen erhalten, welche Kristallwasser enthalten, das ziemlich schwer entweicht. Die Kristalle beginnen bei 160° zu sintern, werden bei steigender Temperatur wieder fest und schmelzen dann bei 185 bis 186°. Trocknet man die Substanz bei 120° bis zur Gewichtskonstanz, so schmilzt sie scharf bei 186°. Die Analyse der wasserhaltigen Substanz führt zu der Formel $C_9H_{12}O_6 + H_2O$.

Wasserbestimmung: ber. 7,69; gef. 6,10.

Die Analyse der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Säure stimmt zu der Formel $C_9H_{12}O_6$:

Ber. Prozente:	C 50,00,		H 5,56.		
Gef. „	„ 49,78,	49,89,	„ 5,89,	5,65.	

Titration: 0,1454 g brauchten in der Kälte 13,50 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, in der Wärme 21,05 ccm. Berechnet für die zweibasische Säure 13,46 ccm, für die dreibasische 20,19 ccm.

Die Lactonsäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heißem löslich; schwer in Äther und Essigäther, unlöslich in Chloroform und Benzol. Sie reagiert nicht mit Bleisuperoxyd. Das Ammonsalz gibt mit Silbernitrat in der Kälte und in der Wärme amorphe Flocken, mit Chlorcalcium beim Einkochen keine Ausscheidung, mit Chlorbaryum einen schwer löslichen, aus dünnen Prismen bestehenden Niederschlag. Die Lactonsäure selbst gibt beim Kochen mit Kupferacetat ein hellblaues Pulver von erstarrten Tropfen, die sich in der Kälte wieder lösen.

Überführung der Lactonsäure in Isocamphoronsäure.

Erhitzt man die Lactonsäure mit 20 Tln. destillierter Jodwasserstoffsäure 4 Stunden auf 170°, so wird dieselbe so gut wie quantitativ in Isocamphoronsäure übergeführt. Daß die Reaktion so glatt verläuft, ist auffallend, da bei der Reduktion der Lactonsäuren aus der Terebinsäurereihe stets viel Harz und Kohlenwasserstoff gebildet wird, es wird daher dieser Umstand wohl der sekundären Stellung des Hydroxyls zuzuschreiben sein.

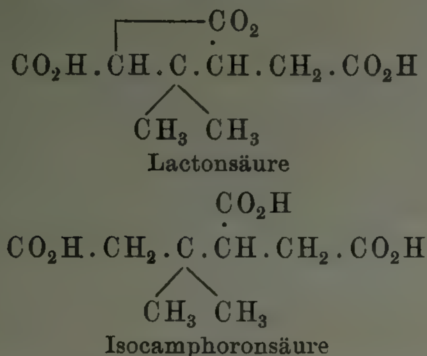
Als der Inhalt der Röhren bis zur vollständigen Vertreibung des Jodwasserstoffs und des Jods auf dem Wasserbade erhitzt wurde, hinterblieb eine weiße Kristallmasse, die beim Umkristallisieren aus einer Mischung von Essigäther und Chloroform rhombische Blätter vom Schmelzpunkt 165 bis 167° lieferte, die in allen Stücken mit der nach Tiemann durch Oxydation der Pinonsäure dargestellten Säure übereinstimmten.

Die Analyse stimmte zur Formel $C_9H_{14}O_6$:

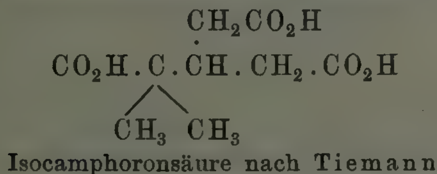
Ber. Prozente:	C 49,54,	H 6,42.
Gef. „	„ 49,31,	„ 6,64.

Titration: 0,1612 g erforderten 22,25 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge in der Kälte, berechnet für eine dreibasische Säure 22,18 ccm.

Die Formel der Isocamphoronsäure ist demnach ihrer Entstehung aus der Lactonsäure entsprechend folgende:



und stimmt nicht mit der Bredt-Tiemannschen Formel überein:



Abbau der Dimethyltricarballylsäure.

Lactonsäure der α-Oxydimethyltricarballylsäure.

Zum Abbau der äußerst beständigen Dimethyltricarballylsäure wurde derselbe Weg eingeschlagen, der bei der Pinsäure zum Ziel geführt hat. Zur Bromierung der Säure wurden 4,4 g derselben mit 7,1 g Phosphortribromid und 13,2 g Brom 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung erhitzt. Das überschüssige Brom wurde darauf durch einen Kohlensäurestrom verjagt, und das flüssige Produkt in siedendes Wasser eingetropft. Die noch einige Minuten im Sieden erhaltene Flüssigkeit gab nach dem Abkühlen und Sättigen mit Ammonsulfat an Essigäther eine kristallinische Substanz ab, die nur Spuren von Brom enthielt. Zur Reinigung wurde dieselbe durch Erwärmen mit Ammoniak und Chlorcalcium in das Kalksalz übergeführt. Dabei schieden sich etwa 90 Proz. von der angewandten Säure in Form von rhombischen oder sechsseitigen, seidenglänzenden Blättern ab, während die Mutterlauge nach dem Eindampfen ein leichter lösliches, in Nadeln kristallisierendes Kalksalz lieferte. Da das letztere eine nicht gut kristallisierende Säure gab und überhaupt nur in geringer Menge entstanden war, wurde es nicht weiter untersucht.

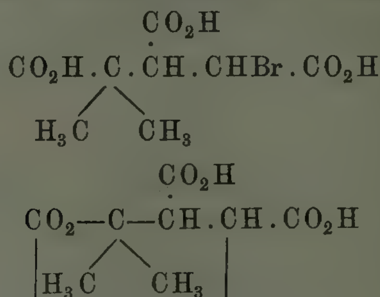
Das schwer lösliche Kalksalz wurde mit Salzsäure zersetzt, und die Säure mit Essigäther extrahiert. Beim Umkristallisieren derselben aus

wenig Wasser wurden ungewöhnlich große, sehr flächenreiche Kristalle vom Aussehen des Kandiszuckers erhalten.

Die Analyse führte zu der Formel $C_8H_{10}O_6$.

Ber. Prozente: C 47,52, H 4,95.
Gef. „ „ 47,42, „ 5,27.

Titration: 0,1081 g erforderten in der Kälte 10,7 ccm, in der Siedehitze 14,8 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge; berechnet für eine zweibasische Lactonsäure 10,7 und 16,05 ccm. Die Säure ist demnach eine Lactonsäure, welche aus einem α-Monobromderivat entstanden ist:



Das oben beschriebene Kalksalz lieferte bei der Analyse Zahlen, welche für die Formel $C_8H_8CaO_6 + 3H_2O$ stimmen. Beim Trocknen bei 125° bis zur Gewichtskonstanz wurden 12,95 Proz. Wasser abgegeben, berechnet für 2 Mol. Wasser 12,24 Proz. Beim Trocknen bei 150° bis zur Gewichtskonstanz wurde ein Gewichtsverlust von 18,45 Proz. gefunden, berechnet für 3 Mol. Wasser 18,37 Proz. Die bei 125° getrocknete Substanz gab bei der Kalkbestimmung 15,57 Proz. Calcium, berechnet für $C_8H_8CaO_6 + H_2O$ 15,50 Proz. Calcium.

Die Säure ist in Wasser leicht löslich, schwer in Äther, sehr schwer in Chloroform, etwas leichter in Essigäther. Der Schmelzpunkt ist nicht genau bestimmbar, wahrscheinlich wegen Anhydridbildung; bei langsamem Erhitzen wurde er bei 196° gefunden, bei schnellem bei 207° unter starker Gasentwickelung. Das Baryumsalz verhielt sich wie das Calciumsalz, das Silbersalz ist noch schwerer löslich wie das Calciumsalz und bildet kurze, konzentrisch gruppierte Nadeln. Mit Kupferacetat gibt die Säure keine Fällung.

Obgleich diese Lactonsäure sich von einer α-Oxysäure ableitet, reagiert sie mit Bleisuperoxyd nicht, ebenso wie die Lactonsäure aus Ketoisocamphoronsäure und die Camphansäure. Auch gegen andere Oxydationsmittel zeigt sie eine bemerkenswerte Beständigkeit, etwa so wie die Terebinsäure. So kann man z. B. rauchende Salpetersäure davon abdestillieren, ohne daß die geringste Veränderung zu bemerken wäre. Dagegen wird sie beim Schmelzen mit Kali leicht und ohne jede Spur von Verharzung zersetzt.

1 g Säure wurde mit 5 g Kali und einigen Tropfen Wasser im Silbertiegel erhitzt, bis die Gasentwickelung aufgehört hatte. Die mit Salzsäure versetzte Masse wurde zur Trockne eingedampft, wobei sich

etwas Essigsäure verflüchtigte. Der Trockenrückstand wurde mit Äther extrahiert und das Extrakt durch Behandlung mit Kalkmilch von der reichlich gebildeten Oxalsäure befreit. Das Filtrat vom Calciumoxalat hinterließ beim Eindampfen ein in Prismen von rechtwinkeligen Umrissen kristallisierendes Calciumsalz, aus welchem die Säure durch Anrühren mit Salzsäure und Extrahieren mit Äther isoliert werden konnte. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, schmilzt bei 139 bis 141°, kristallisiert in schiefen Prismen und zeigte sich bei der Vergleichung vollständig identisch mit der as-Dimethylbernsteinsäure. Namentlich stimmte das Verhalten des Calciumsalzes und des Bleisalzes vollständig überein. Hierdurch ist also der Beweis geliefert, daß die Dimethyltricarballylsäure, und demnach auch die Isocamphoronsäure und die Isoketocamphersäure zwei Methylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, woraus folgt, daß dasselbe für die Pinsäurereihe gilt.

Schließlich spreche ich Herrn Dr. Villiger für die treffliche Unterstützung bei der Ausführung dieser umfangreichen Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.

---

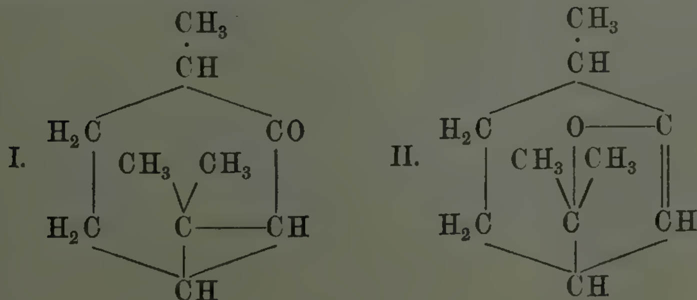
236. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Zwanzigste vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 29, 2796 [1896].)

Mit Wladimir Ipatiew: Über die Caronsäure.

Das Caron entsteht aus dem Hydrobromdihydrocarvon durch Bromwasserstoffabspaltung. Wenn man nun annimmt, daß das Brom in der ersteren Substanz in der Stellung 8 steht, so läßt sich, unter der Voraussetzung, daß bei der Caronbildung keine Umlagerung eintritt, beweisen, daß im Caron ein Trimethylenring enthalten sein muß. Zunächst hat Baeyer gezeigt, daß das tertiäre Wasserstoffatom in 1 wegen der Bildung einer tertiären Bisnitrosoverbindung im Caron noch vorhanden ist. Zweitens ist es unzweifelhaft, daß die Carbonylgruppe dieses Körpers die Ringbildung veranlaßt; es kann daher die Wahl nur zwischen den beiden folgenden Formeln sein:



Georg Wagner hat sich zuerst für die Formel I ausgesprochen, später aber die Formel II bevorzugt[1]), bei der die doppelte Bindung die angegebene Stellung haben muß, weil der neben dem Methyl befindliche tertiäre Wasserstoff nachgewiesenermaßen im Caron noch existiert, während Baeyer die Formel I für die einzig mögliche erklärte[2]), sobald man das Brom in der Stellung 8 annimmt. In der Tat müßte ein Körper, dem die Formel II zukommt, sehr leicht von Permanganat angegriffen werden, während das Caron sich gerade durch eine außergewöhnliche Beständigkeit diesem Reagens gegenüber auszeichnet. Da nun der Trimethylenring in alkalischer Lösung große Beständigkeit besitzt, ließ Baeyer Permanganat auf das Caron einwirken in der Erwartung, eine Säure mit einem solchen Ringe zu erhalten. Es wurde auch wirklich eine noch unbekannte Säure gewonnen, deren Studium wir gemeinschaftlich unternommen haben. Das Resultat war das vorausgesehene: die neue Säure, die wir Caronsäure nennen wollen, ist eine dimethylierte Trimethylen-1,2-dicarbonsäure und tritt dementsprechend auch in einer cis- und einer trans-Form auf.

Caronsäuren.

Da das Caron sehr beständig gegen Permanganat ist, muß die Oxydation bei Wasserbadtemperatur ausgeführt werden. Je 20 g Caron wurden mit 200 g Wasser in einem mit umgekehrtem Kühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, und eine Lösung von 140 g Permanganat in 3,5 l Wasser durch den Kühler allmählich hinzugesetzt. Als nach 36 Stunden die Farbe des Permanganats vollständig verschwunden war, wurde eine kleine Menge unangegriffenen Carons — 2 g — mit Wasserdampf abgeblasen, und die filtrierte Flüssigkeit im Kohlensäurestrom bis zu einem kleinen Volum eingedampft. Die aus 80 g Caron auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit wurde zur Entfernung der reichlich gebildeten Oxalsäure erst mit Salzsäure, dann mit Ammoniak und Chlorcalcium versetzt, und das Filtrat zehnmal mit Äther extrahiert, um die in geringer Menge gebildeten neutralen Oxydationsprodukte zu entfernen. Durch Ansäuern mit Salzsäure, Sättigen mit Kochsalz und sechzehnmaliges Extrahieren mit Äther wurde darauf ein sirupartiges Extrakt gewonnen, welches nach dem Verjagen der flüchtigen Säuren auf dem Wasserbade 46 g wog und nach einem Tage zu einem Kristallbrei erstarrte. Die Kristalle, welche sich auf Zusatz von etwas Wasser nach längerem Stehen noch vermehrt hatten, wogen nach dem Absaugen und Trocknen 13 g und sind cis-Caronsäure im noch unreinen Zustande. Die in geringerer Menge gebildete trans-Säure findet sich in der sirupösen Mutterlauge. Da diese auch nach langem Stehen keine Kristalle abschied, wurde sie zur Entfernung etwa ge-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28, 95. — [2]) Ber. 29, 6.

bildeter schwacher und harzartiger Säuren nach dem Übersättigen mit Ammoniak zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Tierkohle behandelt. Die darauf wieder eingeengte Flüssigkeit lieferte nach dem Stehen 2,3 g Kristalle von dem Ammoniaksalz einer von der obigen verschiedenen Säure, welche als trans-Caronsäure erkannt wurde.

cis-Caronsäure.

(cis-Dimethyltrimethylen-1, 2-dicarbonsäure.)

Die cis-Rohsäure wurde zur Reinigung durch Übersättigen mit Ammoniak und Eindampfen zur Trockne in das leicht kristallisierende Ammoniaksalz verwandelt, welches aus alkoholischer Lösung durch Äther in nahezu reinem Zustande gefällt wird. Die reine Säure erhält man daraus leicht durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Sättigen mit Kochsalz, zwölfmaliges Extrahieren mit Äther und Umkristallisieren aus Wasser. Aus 80 g Caron wurden auf diese Weise 8 g Caronsäure erhalten, also etwa 11 Proz. der Theorie. Die cis-Caronsäure löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser und kristallisiert daraus in Tafeln, die bei 174 bis 175° schmelzen. Über ihren Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt sie Wasserdämpfe. Sie ist in Äther ziemlich schwer, in Ligroin schwer und in Chloroform fast gar nicht löslich. Die Analyse führt zu der Formel $C_7H_{10}O_4$.

Analyse:	Ber. Prozente:	C 53,16,	H 6,33
	Gef. „	„ 52,79,	„ 6,44

Bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich die Säure nur bis zur Bildung eines einbasischen Salzes scharf titrieren, nach Bredt[1]) bei — 2° titriert, lieferte sie dagegen für eine zweibasische Säure stimmende Zahlen. 0,0735 g Säure brauchten 8,5 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, für eine zweibasische Säure berechnet 9,3 ccm.

Von den Salzen ist das Ammoniaksalz am meisten charakteristisch. Es kristallisiert auf dem Wasserbade beim Eindampfen der mit Ammoniak übersättigten Lösung; die Kristalle lösen sich in heißem Alkohol und werden daraus durch Äther in schönen Nadeln gefällt. Das Calciumsalz, durch Sättigen der Säure mit Calciumhydroxyd bereitet, ist amorph und sehr leicht löslich; es gibt mit Silbernitrat einen in Wasser schwer löslichen, amorphen und voluminösen Niederschlag.

Caronsäure ist gegen Permanganat in neutraler und alkalischer Lösung äußerst beständig; erhitzt man sie im Reagensrohr, so werden die gebildeten Produkte ebenfalls nicht von Permanganat angegriffen, zum Unterschied von der Terebinsäure. Brom, Natriumamalgam und heiße verdünnte Schwefelsäure sind ohne Einwirkung darauf.

---

[1]) Lieb. Ann. 292, 83.

Anhydrid der cis-Caronsäure.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert die cis-Caronsäure Wasser und verwandelt sich in ein Anhydrid, welches, aus Äther umkristallisiert, den Schmelzpunkt 54 bis 56° zeigt. Da dasselbe beim Erhitzen mit Wasser die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 174 bis 175° zurückbildet, ist es als ein Anhydrid der cis-Säure zu betrachten.

Umlagerung in Terebinsäure.

Wenn man cis-Caronsäure einen Tag mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure stehen läßt, so ist keine Veränderung zu bemerken. Erhitzt man sie aber mit einem Überschuß derselben 7 Stunden auf 100°, so wird sie vollständig in die isomere Terebinsäure verwandelt. Nach dem Verjagen des Bromwasserstoffs hinterbleibt eine Säure, die zwar denselben Schmelzpunkt wie die ursprüngliche besitzt — gefunden wurde 172 bis 174°, Terebinsäure und cis-Caronsäure zeigen den gleichen Schmelzpunkt 174° —, sich aber ganz verschieden davon verhält. Unveränderte Caronsäure konnte nicht nachgewiesen werden, da die alkoholische Lösung des Ammoniaksalzes von Äther nicht gefällt wurde. Die Identifizierung mit Terebinsäure wurde folgendermaßen ausgeführt. Die Säure zeigt bei dem Umkristallisieren aus Wasser die charakteristische Kristallform der Terebinsäure — würfelförmige Prismen —, sie gibt mit Silberoxyd ein in Wasser leicht lösliches, in Nadeln kristallisierendes Silbersalz, mit kohlensaurem Baryt ein amorphes Salz, nach dem Kochen mit Barytwasser das charakteristische kristallisierende diaterebinsaure Baryum. Zum Überfluß wurde noch die Titration ausgeführt: 0,0930 g Substanz erforderten in der Kälte 5,65 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, berechnet 5,89 ccm, nach dem Kochen mit überschüssiger Kalilauge 11,0 ccm, berechnet 11,77 ccm.

Endlich sei noch erwähnt, daß die Säure beim Erhitzen im Reagensrohr den Geruch nach Brenzterebinsäure zeigt, und daß das Produkt Permanganatlösung entfärbt, was bei der Caronsäure nicht der Fall ist.

trans-Caronsäure.

Das oben erwähnte rohe Ammoniaksalz ist in Alkohol sehr schwer löslich und enthält daher nicht das Salz der cis-Säure; dagegen konnte mittelst Äther ein in Nadeln kristallisierendes Salz extrahiert werden, welches wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht wurde.

Das mit Äther ausgezogene Ammonsalz wurde aus Wasser, in welchem es sehr viel schwerer löslich ist als das Salz der cis-Säure, umkristallisiert. Seine Menge betrug 1,2 g. Zur Isolierung der Säure wurde die mit Schwefelsäure angesäuerte und mit Ammonsulfat gesättigte Lösung desselben achtmal mit Äther extrahiert, und das Produkt

aus Wasser umkristallisiert. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem viel leichter löslich und kristallisiert daraus in Prismen vom Schmelzpunkt 212°, Erstarrungspunkt 205°. Bis 245° erhitzt, entwickelt sie keine Gasbläschen und bildet daher kein Anhydrid. In Äther ist sie schwer löslich. Die Analyse führte zu derselben Formel, wie die der zuerst beschriebenen Säure, $C_7H_{10}O_4$:

Analyse:	Ber. Prozente:	C 53,16,	H 6,33.
	Gef. „	„ 52,52, 52,59,	„ 6,33, 6,53.

Titration: 0,0989 g Substanz erforderten 12,5 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, berechnet für eine zweibasische Säure 12,5 ccm.

Das oben erwähnte, in Prismen aus Wasser kristallisierende Ammonsalz ist ein saures Salz und besitzt die Formel $C_7H_{13}NO_4$:

Analyse:	Ber. Prozente:	N 8,0.
	Gef. „	„ 8,14.

Silbernitrat gibt mit dem Ammonsalz eine kristallinische Fällung eines schwer löslichen Silbersalzes. Im übrigen zeigt die Säure dieselbe Beständigkeit gegen oxydierende und reduzierende Agentien wie die cis-Säure.

Umlagerung der trans-Säure in Terebinsäure.

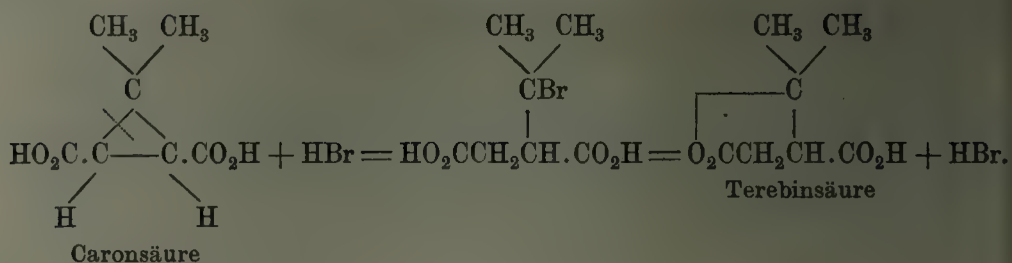
Die trans-Säure lieferte beim achtstündigen Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 100° ebenfalls Terebinsäure. Das Rohprodukt schmolz bei 167 bis 170° und zeigte alle Eigenschaften der Terebinsäure. Weiter gereinigt konnte es wegen der geringen Menge nicht werden.

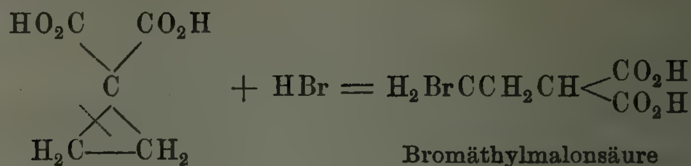
Theoretisches.

Da die beiden isomeren Säuren unter denselben Bedingungen in die isomere Terebinsäure übergehen, ist bewiesen, daß sie nichts anderes als Dimethyltrimethylendicarbonsäuren sein können. Dementsprechend tritt die Säure in zwei geometrisch-isomeren Formen auf; die eine gibt beim Erhitzen ein Anhydrid und wird deshalb als cis-Säure bezeichnet, die andere, welche sich dabei nicht verändert, als trans-Säure. Höchst bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der der Ring in beiden Säuren gesprengt wird. E. Buchner[1]) konnte die cis-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure mit Salzsäure auf 180° erhitzen, ohne daß eine Veränderung eintrat, während dieselbe zweimal methylierte Säure schon bei 100° gesprengt wird. Es liegt dies offenbar an der Gegenwart eines quaternär gebundenen Kohlenstoffatoms im Ring, da z. B. die 1,1-Dicarbonsäure des Trimethylens schon in der Kälte von konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Bromäthylmalonsäure verwandelt wird.

---

[1]) Lieb. Ann. **284**, 200.

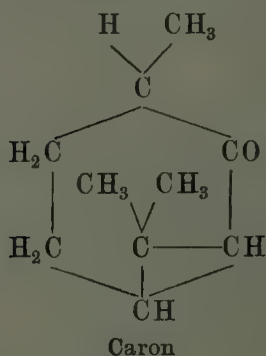




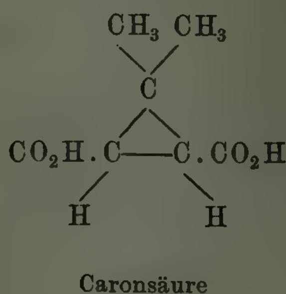
Interessant ist ein Vergleich zwischen den beiden Trimethylen-1, 2-dicarbonsäuren und den Dimethylderivaten derselben.

	cis-Caronsäure	trans-Caronsäure	cis-Trimethylen-1, 2-dicarbonsäure	trans-Trimethylen-1, 2-dicarbonsäure
Schmelzpunkt	174 bis 175°	212°	139°	175°
Beim Erhitzen	Anhydrid	kein Anhydrid	Anhydrid	kein Anhydrid

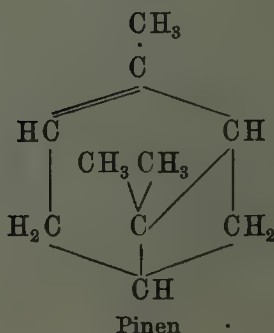
Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Caronsäure zum Caron in derselben Beziehung steht, wie die Norpinsäure zum Pinen:



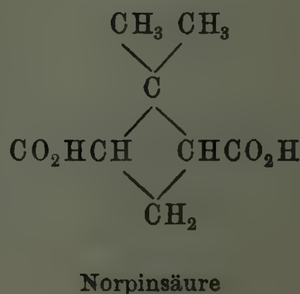
Caron



Caronsäure



Pinen



Norpinsäure

In beiden Fällen ist es gelungen, einmal den Trimethylen- und einmal den Tetramethylen-Ring in Form einer Dicarbonsäure aus der komplizierten Verbindung herauszuschälen.

---

240. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

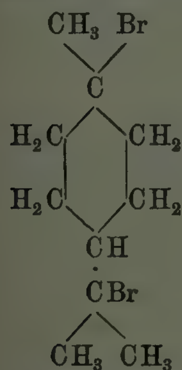
Einundzwanzigste vorläufige Mitteilung.

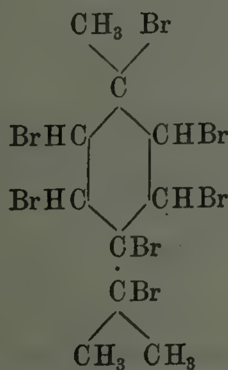
(München; Ber. 31, 1401 [1898].)

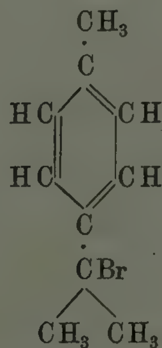
Mit Victor Villiger: Überführung der monocyklischen Terpene in die zugehörigen Benzolderivate.

Die in den letzten Dezennien ausgeführten Untersuchungen über die Terpene haben zu einer Reihe von allgemeinen Methoden geführt, welche in vielen Fällen gestatten, die Stellung der doppelten Bindungen zu ermitteln. Dagegen fehlt es gänzlich an einer allgemein anwendbaren Methode, die Natur des dem Terpen zugrunde liegenden Kohlenstoffgerüstes festzustellen. Das in einigen Fällen bei der Untersuchung von Petroleumkohlenwasserstoffen mit Erfolg benutzte Aluminiumchlorid oder -bromid kann auf diesem Gebiete wegen Verharzung und tiefer greifender Zersetzung nicht zur Verwendung kommen. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, eine Methode aufzufinden, welche gestattet, mit wenigen Grammen eines beliebigen Terpens die Natur des entsprechenden Kohlenstoffskelettes zu ermitteln, und glauben dieses Ziel auch — wenigstens für die monocyklischen Terpene — erreicht zu haben.

Der dem Verfahren zugrunde liegende Gedankengang ist folgender: Zink und Salzsäure geben mit Benzolhexabromid Benzol. Gelingt es daher, das Dihydrobromid eines monocyklischen Terpens, wie z. B. das Dipentendihydrobromid, durch erschöpfende Bromierung in ein Derivat des Benzolhexabromids zu verwandeln, so wird dasselbe auch durch das genannte Reduktionsmittel in ein Benzolderivat übergeführt werden, wie folgende Formeln zeigen:







Die Erfahrungen Victor Meyers bei der erschöpfenden Bromierung von Alkylbromiden unter Zusatz von Eisen ließen eine derartige Wirkung

des Broms möglich erscheinen. Das Experiment lehrte, daß Brom bei Jodzusatz schon in der Kälte das gewünschte Substitutionsprodukt erzeugt, daß Wärme und Zusatz von Eisen wegen Verharzung dagegen schädlich sind. Die Frage, ob die drei Methylgruppen an der Bromierung teilnehmen, braucht vorläufig nicht untersucht zu werden, da tatsächlich nach der durch Natrium und Alkohol bewirkten vollständigen Entbromung des mittelst Zink und Salzsäure gewonnenen und immer noch stark bromhaltigen Öles Cymole erhalten werden. Eine nähere Untersuchung der öligen Zwischenprodukte schien deshalb auch für den vorliegenden Zweck nicht notwendig zu sein. Als Ausgangsmaterial hat sich in allen Fällen das Dihydrobromid eines Terpens als das geeignetste gezeigt, weil es leicht und ohne Verharzung bei gewöhnlicher Temperatur genügend bromiert wird.

Paracymol aus Limonen.

Limonen wurde durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff in Dipentendihydrobromid verwandelt und dieses in getrocknetem Zustande in Brom eingetragen. Die Bromwasserstoffentwickelung war zwar sehr stark, indessen konnte eine für den vorliegenden Zweck genügende Bromierung erst durch Eintragen von etwas Jod und Stehenlassen bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung erzielt werden. Das Produkt wurde dann mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub und schließlich mit Natrium und Alkohol vollständig entbromt, durch Permanganat von ungesättigten Kohlenwasserstoffen befreit und durch Destillation über Natrium gereinigt. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens findet sich im folgenden Abschnitt.

Da die Versuche mit dem Limonen nur behufs Ausarbeitung der Methode angestellt wurden, sind die Resultate nicht so exakt ausgefallen wie beim Carvestren. Immerhin wurden aus 4,5 g Limonen 2 g eines zwischen 174 bis 180° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten, der gegen Permanganat beständig war und sich bei der Oxydation wie Paracymol verhielt. Bei peinlicher Einhaltung der im folgenden angegebenen Vorsichtsmaßregeln würde man übrigens unzweifelhaft auch ein konstant siedendes Produkt erhalten.

Die Oxydation nach Wallachs Vorschrift lieferte neben Terephtalsäure eine reichliche Menge der in Blättern kristallisierenden Oxyisopropylbenzoesäure vom Schmelzpunkt 153 bis 155°. Richard Meyer gibt den Schmelzpunkt 155 bis 156° an. Diese Säure lieferte beim Kochen mit Chromsäuregemisch reine Terephtalsäure, deren Methyläther bei 140° schmolz.

Metacymol aus Carvestren.

Das Carvestrendihydrobromid verhält sich gegen Brom ähnlich wie das Dipentendihydrobromid. Da man durch die charakteristische Blau-

färbung des Kohlenwasserstoffs mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure auch die geringsten Spuren desselben nachweisen kann, war es leicht zu konstatieren, daß erst nach dreitägigem Stehen mit Brom bei der Reduktion Carvestren nicht mehr regeneriert wurde.

1. Darstellung des Dihydrobromids. Wenn Carvestren mit 10 Tln. gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff behandelt wird, so dauert es auch bei anhaltendem Schütteln einige Stunden, bis das Öl untersinkt, und einige Tage, bis dasselbe sich in eine feste, kristallinische Masse verwandelt hat. Nach dem Aufgießen auf Eis und Waschen mit Wasser werden die Kristalle auf Ton getrocknet.

2. Bromierung. 13,8 g trockenes, gepulvertes Dihydrobromid wurden unter Eiskühlung portionenweise in 42 g Brom eingetragen und dann nach dem Aufhören der ersten starken Einwirkung noch ebenso viel Brom hinzugesetzt. Als nach einstündigem Stehen noch 1,4 g Jod in kleinen Portionen hinzugefügt wurde, trat bei jedem Zusatz verstärkte Gasentwickelung ein, die erst nach drei Tagen vollständig aufhörte. Das Gefäß war während dieser Zeit mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung, um alle Feuchtigkeit abzuhalten. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Eis und Bisulfit versetzt, ausgeäthert und die ätherische Flüssigkeit durch nochmalige Behandlung mit Bisulfit und Waschen mit Soda gereinigt und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet.

3. Reduktion. Die ätherische Lösung wurde darauf mit dem halben Volum absoluten Alkohols verdünnt, im Kältegemisch gut abgekühlt und mit Zinkstaub und frisch bereiteter alkoholischer Salzsäure abwechselnd — anfangs in sehr kleinen Portionen — versetzt. Diese Operation muß mit großer Vorsicht ausgeführt werden, weil sonst Verharzung eintritt. Das Zink verschwindet anfangs schnell ohne Gasentwickelung, nach etwa einer Stunde tritt eine solche ein. Man setzt dann noch eine größere Menge Zinkstaub und alkoholische Salzsäure zu und läßt noch eine Stunde im Kältegemisch stehen. Die Flüssigkeit wird darauf mit Wasser versetzt, mit Äther extrahiert und dieser mit Wasser und mit Soda gründlich gewaschen und mit Kaliumcarbonat sorgfältig getrocknet. Das nach Entfernung des Äthers erhaltene Öl wurde darauf zur vollständigen Entbromung in 140 g Alkohol gelöst und auf 20 g Natrium gegossen und in üblicher Weise weiter behandelt. Nach der Isolierung des Kohlenwasserstoffs zeigte derselbe nicht mehr die Carvestrenreaktion.

4. Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Der Kohlenwasserstoff wird unter Kühlung mit Eis mit einer Permanganatlösung geschüttelt, bis eine isolierte Probe in alkoholischer Lösung die Farbe des Permanganats zwei Minuten lang unverändert läßt; dann wird mit Wasserdampf übergetrieben und über Natrium destilliert. Er siedete ganz gleichmäßig bei 175° korr., dem Siedepunkt des Meta-

cymols, erwies sich auch bei der Oxydation als ganz reines Metacymol, ohne Beimengung auch nur einer Spur von Paracymol. Die Ausbeute betrug 1,6 g.

5. Oxydation des Metacymols. Die Oxydation wurde nach Wallachs[1]) Vorschrift bewerkstelligt. Je 1 g des Kohlenwasserstoffs wurde mit einer Auflösung von 4 g Permanganat in 132 g Wasser bei einer Temperatur von circa 90⁰ so lange in der Schüttelmaschine geschüttelt, bis die Farbe verschwunden war.

Bei der weiteren Verarbeitung nach Wallachs Vorschrift wurde die Metaoxyisopropylbenzoesäure mit allen von diesem Forscher angegebenen Eigenschaften gewonnen. Die Säure kristallisierte aus Wasser in Blättchen, die bei 122 bis 124⁰ (Wallach 123 bis 124⁰) schmolzen, und gab ebenfalls ein in heißem Wasser leicht lösliches, beim Erkalten in langen Nadeln auskristallisierendes Silbersalz.

Die Säure ist selbst gegen kochende Permanganatlösung sehr beständig, wie auch Wallach angibt. Dagegen kann sie mit großer Leichtigkeit in Isophtalsäure verwandelt werden, wenn man sie zuerst mit Chromsäuregemisch und dann noch einmal mit Permanganatlösung kocht. Es beruht dies, ebenso wie bei den entsprechenden Paraverbindungen, auf der Bildung eines Zwischenproduktes, welches meta-Acetobenzoesäure sein dürfte.

Die so erhaltene Isophtalsäure war ganz frei von Terephtalsäure, kristallisierte aus Wasser in langen, oberhalb 300⁰ schmelzenden und sublimierenden Nadeln. Der mit Phosphorpentachlorid dargestellte Methyläther schmolz bei derselben Temperatur, wie der aus synthetischer Isophtalsäure dargestellte, nämlich bei 67 bis 68⁰.

Der von Victor Meyer und Baeyer vor langen Jahren angegebene Schmelzpunkt 64 bis 65⁰ ist wohl zu niedrig. Vermutlich war Baeyers aus Mellithsäure und Victor Meyers aus Brombenzoesäure dargestellte Isophtalsäure nicht so rein wie die vorliegende.

Theoretisches.

Nachdem jetzt nachgewiesen ist, daß das Carvestren sich vom Metacymol ableitet, bietet die Erklärung des Überganges vom Caron zum Carvestren keine Schwierigkeit mehr. Die Formel des Carons ist durch die Darstellung der Caronsäure aus dem Caron[2]), sowie durch die jüngst erfolgte Synthese derselben durch W. H. Perkin jun. und Thorpe[3]) durchaus festgestellt.

Das Caron enthält einen Trimethylenring, welcher beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung eines Paracymolderivats

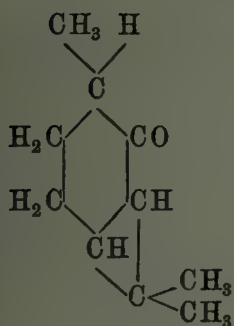
---

[1]) Lieb. Ann. 275, 159. — [2]) Zwanzigste Mitteilung. Ber. 29, 2796. — [3]) Chem. soc. proc. 1898, 107.

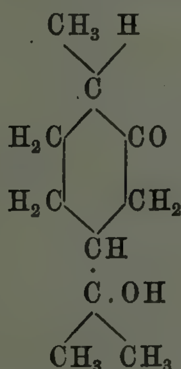
— Oxytetrahydrocarvon — gesprengt wird, welches ein Wasseradditionsprodukt des Dihydrocarvons ist. Diese Art der Spaltung ist durch die Gegenwart des Ketonsauerstoffs bedingt. Ersetzt man den letzteren durch Wasserstoff und die Aminogruppe, so wird das so entstandene Carylamin durch Behandlung mit Säuren in ein Derivat des Metacymols, das Vestrylamin, übergeführt. Die Spaltung des Trimethylenringes findet daher bei der Bildung des Vestrylamins in einem anderen Sinne statt. Carvestren entsteht endlich durch Abspaltung von Ammoniak aus letzterer Base.

Die Stellung der im Vestrylamin befindlichen doppelten Bindung ist noch nicht festgestellt, indessen mag hier, um der Vorstellung einen Anhaltspunkt zu gewähren, die dem Verhalten des Carvestrens entsprechende Annahme gemacht werden, daß dieser Kohlenwasserstoff dem Dipenten analog zusammengesetzt ist. Die nach zwei Richtungen erfolgende Spaltung des Trimethylenringes im Caron läßt sich dann durch folgende Formeln verdeutlichen:

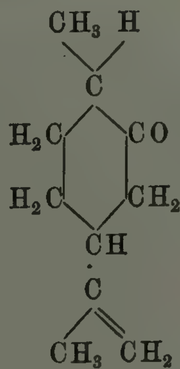
I. Übergang in die Reihe des Paracymols.



Caron

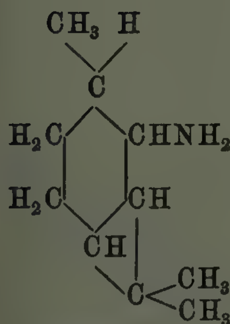


Oxytetrahydrocarvon

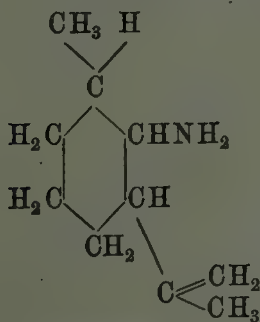


Dihydrocarvon

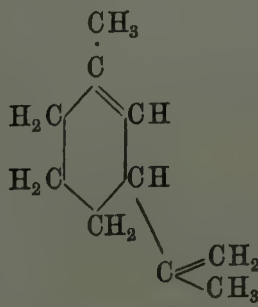
II. Übergang in die Reihe des Metacymols.



Carylamin



Vestrylamin



Carvestren

Von Interesse wäre es jetzt auch, das Sylvestren nach derselben Methode zu behandeln, leider haben wir uns diesen Kohlenwasserstoff

nicht verschaffen können. Wir sind übrigens damit beschäftigt, diese Methode auch auf andere Terpene anzuwenden und haben schon sehr bemerkenswerte Resultate erzielt, über die wir nächstens berichten werden.

Das für die Untersuchung nötige Dihydrocarvon verdanken wir der Güte der Farbenfabriken von K. Oehler in Offenbach.

---

241. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Zweiundzwanzigste vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 31, 2067 [1898].)

Mit Victor Villiger: Zweite Mitteilung über die Überführung der monocyklischen Terpene in Benzolderivate [1]).

I. Sylvestren.

In der ersten Mitteilung haben wir gezeigt, daß dem inaktiven Carvestren das Metacymol zugrunde liegt, konnten aber aus Mangel an Material die Untersuchung nicht auf das dem Carvestren äußerst ähnliche, aber aktive Sylvestren ausdehnen. Herr Dr. Ossian Aschan hat uns nun durch Übersendung von 50 g Sylvestrendihydrochlorid aus finnländischem Terpentinöl hierzu in den Stand gesetzt, wofür wir ihm unseren wärmsten Dank aussprechen. Das Resultat der Untersuchung war, daß das Sylvestren sich ganz ebenso verhält wie das Carvestren, so daß kein Zweifel vorhanden sein kann, daß, wenn das Carvestren das Dipenten der Metacymolreihe ist, das Sylvestren das dazu gehörige Limonen repräsentiert. 15 g Dihydrochlorid, Schmelzpunkt 71 bis 72⁰, wurden mit 75 g Chinolin vorsichtig erwärmt und der Kohlenwasserstoff nach Beendigung der ersten, ziemlich heftigen Reaktion abdestilliert, vom Chinolin befreit und über Natrium destilliert. Es wurden so 8,5 g Sylvestren vom Siedepunkt 178 bis 186⁰ erhalten, welches sich bei der Verarbeitung nach der in der ersten Mitteilung beschriebenen Methode vollständig wie Carvestren verhielt.

Es resultierte nach der Bromierung des Dihydrobromids und Entbromung durch Salzsäure und Zinkstaub, sowie durch Natrium und Alkohol, ein Kohlenwasserstoff, der, nach Befreiung von ungesättigten Produkten mittelst Permanganat, den Siedepunkt 174 bis 176⁰ zeigte. Die Ausbeute betrug 2,1 g, und der Kohlenwasserstoff erwies sich als reines Metacymol. Die daraus dargestellte Oxyisopropylbenzoesäure schmolz bei 123 bis 124⁰ (Wallach 123 bis 124⁰) und lieferte durch

---

[1]) Fortsetzung der ersten Mitteilung: Ber. 31, 1401.

aufeinander folgende Oxydation mit Chromsäuregemisch und Permanganat Isophtalsäure, deren Methylester ebenfalls den richtigen Schmelzpunkt — 67 bis 68° zeigte.

II. Gruppe des Dihydroeucarvons.

Theoretisches.

Bei der Bearbeitung des Dihydroeucarvons [1]) war uns schon früher aufgefallen, daß dasselbe sich ganz eigentümlich verhält. Das Resultat der Untersuchung ist dann auch gewesen, daß dieser Körper einer neuen Klasse von Terpenderivaten angehört, welche zwei Methylgruppen mit einem im Ring befindlichen Kohlenstoffatom verbunden enthalten. Wir wollen im folgenden die Verbindung zweier Alkylgruppen mit einem Kohlenstoffatom durch die Vorsilbe „*gem*" (Zwilling) bezeichnen, wonach die asymmetrische Bernsteinsäure z. B. den Namen *gem*-Dimethylbernsteinsäure erhalten würde. Namen, wie *gem*-Methyläthylglutarsäure, sind ohne weitere Erklärung verständlich.

Das Vorhandensein der *gem*-Dimethylgruppe ist bisher bei monocyklischen Terpenen nicht nachgewiesen worden, wohl aber bei einer großen Reihe von anderen Gliedern der Terpen- und Campherfamilie, z. B. beim Pinen, Caron, Campher usw. Der Nachweis des Vorhandenseins dieser Gruppe gestattet, die Konstitution des Eucarvons, des Dihydroeucarvons und der Derivate des letzteren mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit festzustellen, so daß nur noch einige Lücken in der Beweisführung auszufüllen sind, um jeden Zweifel an der Richtigkeit der im folgenden gebrauchten Formeln zu heben. Die Unterbrechung der Arbeiten durch die Ferien veranlaßt uns, die gewonnenen Resultate vor dem völligen Abschluß zu veröffentlichen.

Eucarvon.

Das Eucarvon [2]) entsteht aus dem Carvon wie das Caron aus dem Dihydrocarvon, es ist daher von vornherein wahrscheinlich, daß das Eucarvon sich von dem Caron nur durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung unterscheidet.

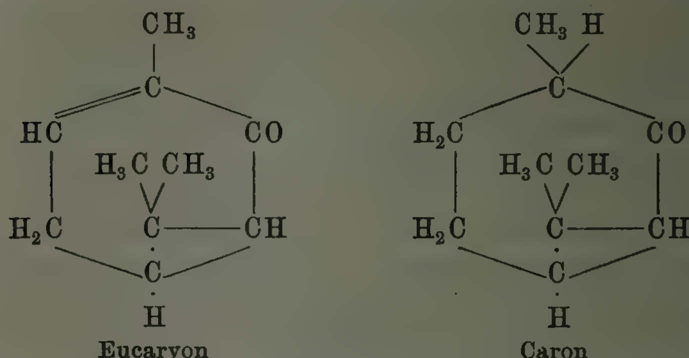
Wenn es nun auch nicht möglich gewesen, aus dem Eucarvon den Trimethylenring herauszuschälen, wie dies bei der Oxydation des Carons zu Caronsäure — einer *gem*-Dimethyltrimethylendicarbonsäure — gelungen ist, so lassen sich doch die Trümmer desselben nachweisen.

Die Verschiedenheit zwischen den Oxydationsprodukten der beiden Ketone erklärt sich genügend durch die Annahme, daß das Eucarvon an einer anderen Stelle gesprengt wird als das Caron. Der am leichtesten angreifbare Teil des ersteren ist die doppelte Bindung; durch Oxydationssprengung derselben entsteht, wie man annehmen darf, ein

---

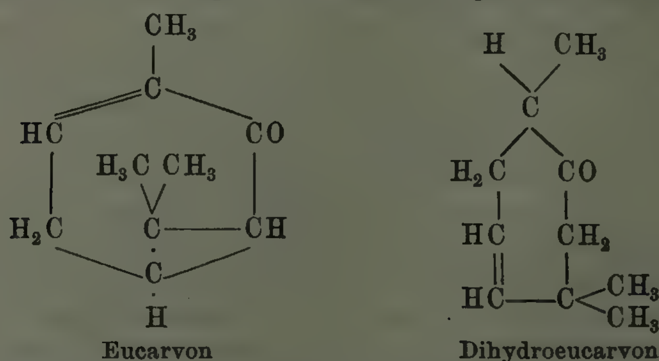
[1]) Ber. 27, 1922, 3487. — [2]) Ber. 27, 810.

o-Diketon, welches die Sprengung des Trimethylenringes unter Bildung von *gem*-Dimethylbernsteinsäure bedingt. Bei der Oxydation des Carons kann man hingegen annehmen, daß die Carbonylgruppe in erster Linie oxydiert und in die Carboxylgruppe verwandelt wird, welche bekanntlich die Festigkeit des Trimethylenringes beträchtlich vergrößert. Eine Vergleichung der Formeln der beiden Ketone wird das Gesagte deutlich machen:



Eine ähnliche Verschiedenheit zeigen auch beide Körper gegen Reduktionsmittel. Das Caron wird von Natrium in feuchtem Äther zu Tetrahydrocarveol reduziert, das Eucarvon dagegen von Natrium in absolutem Alkohol zu Dihydroeucarveol. In beiden Fällen wird der Trimethylenring gesprengt, was vermutlich dem vorübergehenden Auftreten einer doppelten Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom des Carbonyls und dem benachbarten des Trimethylens zuzuschreiben ist, die Sprengung geschieht aber in beiden Fällen an einer anderen Stelle. Eine Erklärung für diesen letzteren Umstand anzugeben, vermögen wir nicht.

Der Mechanismus bei der Reduktion des Eucarvons zu Dihydroeucarvon ist nach den folgenden Untersuchungen so aufzufassen:

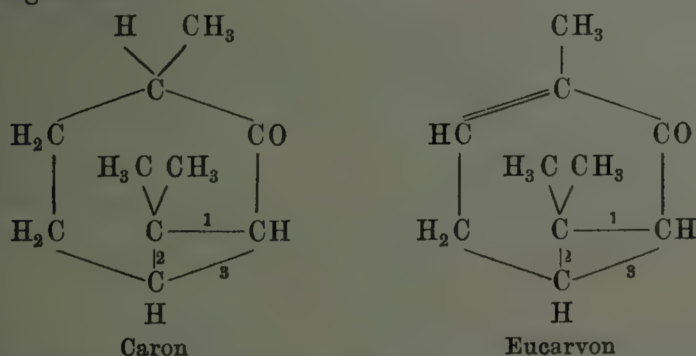


Der Trimethylenring wird an der äußeren Kante unter Bildung eines Siebenringes gesprengt, die dadurch entstandene doppelte Bindung bleibt der *gem*-Dimethylgruppe benachbart, während die im Eucarvon vorhanden gewesene doppelte Bindung wegen ihrer zum Carbonyl benachbarten Stellung reduziert wird.

Wenn man sich jetzt noch an die Entstehung des inaktiven Sylvestrens aus dem Caron erinnert, so ergibt es sich, daß der Zufall uns die Lösung eines Problems in die Hände gespielt hat, das wohl als eine der schwierigsten Aufgaben für die Experimentierkunst hätte gelten können, nämlich die Sprengung desselben Trimethylenringes im Caron und Eucarvon an den drei verschiedenen Seiten, unter Bildung von Derivaten des p-Cymols, des m-Cymols und des c-Heptans. Die Sprengung erfolgt bei jedem Keton nach zwei Richtungen:

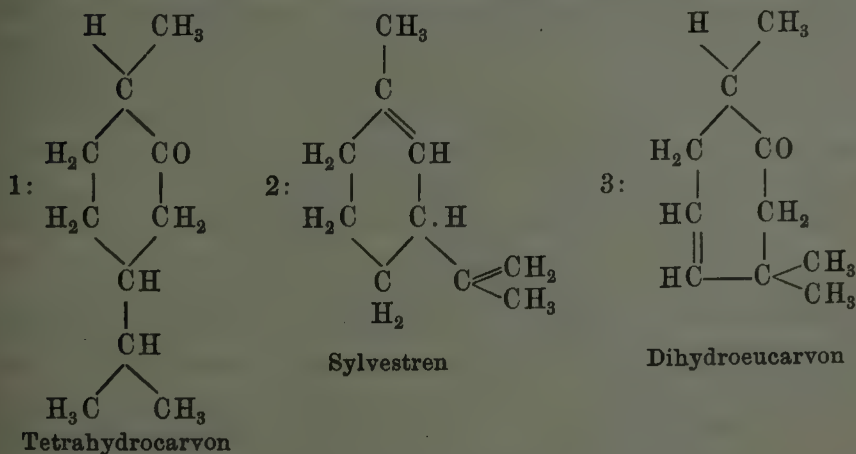
	Reihe		
	des p-Cymols	des m-Cymols	des c-Heptans
Caron	Tetrahydrocarvon	Sylvestren	—
Eucarvon	Carvacrol	—	Dihydroeucarvon

In folgender Tabelle sind die Formeln dieser Körper übersichtlich zusammengestellt:



Caron Eucarvon

Die Sprengung des Trimethylenringes gibt an der Bindung:



Tetrahydrocarvon Sylvestren Dihydroeucarvon

Experimentelles.

Methyl-*gem*-dimethylcykloheptenon.
(Dihydroeucarvon.)

Das Dihydroeucarvon liefert bei der Oxydation mit Permanganat *gem*-Dimethylbernsteinsäure. 7,3 g Dihydroeucarvon wurden zuerst in

der Kälte, dann auf dem Wasserbade mit kalt gesättigter Permanganatlösung oxydiert, bis die Farbe eine Viertelstunde stehen blieb. Verbraucht wurden im ganzen 900 ccm. Die in üblicher Weise isolierte Säure wurde durch Abdampfen auf dem Wasserbade von Essigsäure befreit und durch Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium und darauffolgendes Eindampfen auf das Calciumsalz verarbeitet. Es schied sich eine große Menge von Kristallen aus, die eine Säure gaben, welche nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 137 bis 138° zeigte und nach Analyse und Verhalten der Salze als *gem*-Dimethylbernsteinsäure erkannt wurde. Die von dem Calciumsalz abfiltrierte Flüssigkeit gab keine kristallisierende Säure; Oxalsäure war nicht vorhanden.

Aus diesem Versuch läßt sich der Schluß ziehen, daß die *gem*-Dimethylgruppe, welche im Eucarvon nachgewiesen ist, beim Übergang in Dihydroeucarvon erhalten bleibt. Dagegen verhindert die Anwesenheit der doppelten Bindung die Bestimmung der Konstitution im übrigen Teil des Moleküls; es wurde daher die Reduktion des Dihydroeucarvons in Angriff genommen, welche indes nur auf einem Umwege ausgeführt werden kann, da Natrium in alkoholischer Lösung das Keton nur zum Dihydroeucarveol reduziert.

Methyl-*gem*-dimethylcykloheptanon.
(Tetrahydroeucarvon.)

In einer früheren Mitteilung[1]) ist eine Jodwasserstoffverbindung des Dihydroeucarvoxims kurz beschrieben. Zur Darstellung derselben wurden 60 g des öligen und vollständig vom Äther befreiten Dihydroeucarvoxims mit etwas Eisessig verdünnt und unter Eiskühlung mit 320 g Eisessig-Jodwasserstoff von 43 Proz. versetzt. Nach zweitägigem Stehen wurde das gebildete Hydrojodid durch Aufgießen auf Eis und Absaugen isoliert. Zur Reinigung wurden die Kristalle mehrmals mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug 57,5 g.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{18}NOJ$.

Ber. J 43,05. Gef. J 43,16.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schmilzt bei 161 bis 162° unter Bräunung und enthält das Jod sehr fest gebunden.

Die Reduktion des Körpers mit Natrium und Alkohol gelang nicht, da nur Dihydroeucarvylamin gebildet wurde, wohl aber mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub bei einer Temperatur von 0°. Die Substanz wurde mit dem fünffachen Gewicht absolutem Alkohol übergossen, soviel alkoholische Salzsäure zugegeben, bis fast alles gelöst war, und unter

---

1) Ber. 27, 1922.

Eiskühlung Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis sich starke Wasserstoffentwickelung bemerkbar machte.

Bei Anwendung von 55 g Hydrojodid waren hierzu 17 g Zinkstaub erforderlich. Es wurden nun noch 10 g hinzugesetzt und eine halbe Stunde stehen gelassen, bis eine isolierte Probe fast jodfrei war. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Wasser verdünnt, annähernd mit Natronlauge neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Das Produkt — ein dickflüssiges Öl im Gewicht von 30 g — schien ein Gemisch von Oxim mit einer Hydroxylaminverbindung zu sein, da es Fehlingsche Lösung reduzierte. Es wurde nicht weiter untersucht, sondern gleich durch Behandlung mit einer Lösung von Natriumdichromat in Eisessig in das Keton verwandelt. Zu diesem Zweck wurden 90 g Natriumdichromat in 150 g siedendem Eisessig gelöst, dann die Flamme entfernt und durch den Rückflußkühler eine Lösung von 30 g Oxim in dem gleichen Gewicht Eisessig in kleinen Portionen zugegossen. Jeder Zusatz bewirkte ein starkes, von Gasentwickelung begleitetes Sieden. Aus der Flüssigkeit wurde das Keton durch Zusatz von Wasser, Ausäthern und durch Behandlung des Äthers mit Soda isoliert, und darauf durch Behandlung mit Kaliumpermanganat in der Kälte von ungesättigten Nebenprodukten befreit, mit Wasserdampf überdestilliert und schließlich im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeute betrug 16 g vom Siedepunkt 108 bis 115^0 bei 20 mm Druck. Das Keton riecht, genau wie Dihydroeucarvon, etwas campherähnlich.

Von Derivaten wurde nur das Semicarbazon dargestellt, da das Oxim nicht kristallisierte. Es schmilzt bei 191^0, ist sehr schwer löslich in Äther und Essigester und kristallisiert aus letzterem Lösungsmittel in Büscheln feiner Nadeln. Die Mutterlaugen enthielten eine niedriger schmelzende Verbindung.

Die Analyse des Semicarbazons stimmte auf die Formel $C_{11}H_{21}N_3O$.

Ber. C 62,56, H 9,95. Gef. C 62,42, H 10,02.

Hieraus leitet sich für das Keton, welches nicht analysiert wurde, die Formel $C_{10}H_{18}O$ ab; es ist also das Tetrahydroeucarvon, ein neues Isomeres des Menthons und des Tetrahydrocarvons.

Das Tetrahydroeucarvon wird auffallenderweise von Amylnitrit und Salzsäure so gut wie nicht angegriffen, obgleich das Dihydroeucarvon mit diesem Reagens sehr leicht eine kristallisierende Bisnitrosoverbindung gibt. In bezug auf die Leichtigkeit der Oxydation mit Permanganat verhält es sich ungefähr wie Menthon.

Oxydation des Tetrahydroeucarvons mit Kaliumpermanganat.

Nach der oben aufgestellten Formel des Tetrahydroeucarvons muß es durch gemäßigte Oxydation nach Analogie des Menthons und des Tetrahydrocarvons eine einbasische Ketonsäure liefern, welche durch

Behandlung mit Brom und Natronlauge in eine *gem*-Dimethylpimelinsäure übergehen sollte.

Es wurde daher das Keton mit der berechneten Menge Permanganat in 4 proz. Lösung auf der Maschine kalt geschüttelt, bis Entfärbung eintrat, was nach 6 Stunden der Fall war. Das unveränderte Keton — etwa zwei Drittel vom angewandten — wurde darauf mit Wasserdampf abgeblasen und aus dem Rückstand die Säure isoliert. Dieselbe stellte ein dickes Öl dar, welches starke Ketonreaktion gab und viel Essigsäure enthielt. Zur Abscheidung der Ketonsäure wurden 7 g der rohen Säure mit einer Lösung von 5,6 g salzsaurem Semicarbazid, 5,6 g Kaliumacetat in 15 g Wasser versetzt, und nach einigen Stunden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt.

So wurden 1,5 g Semicarbazonsäure erhalten, die sich in Soda ohne Kohlensäureentwickelung lösten.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{11}H_{21}N_3O_2$.

Ber. C 54,32, H 8,64. Gef. C 53,59, H 8,69.

Da der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde, erschien es zweckmäßig, aus der aus dem Semicarbazon zurückerhaltenen Ketonsäure noch die Oximsäure darzustellen. Dieselbe gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $C_{10}H_{19}NO_3$ stimmen.

Ber. C 59,70, H 9,45. Gef. C 59,37, H 9,57.

Sowohl das Semicarbazon als auch das Oxim unterscheiden sich von allen bekannten isomeren Verbindungen. Das Semicarbazon ist in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Chloroform und Eisessig, schwer löslich; durch Umkristallisieren aus warmem Essigester erhält man lange Nadeln vom Schmelzpunkt 191°. Von den isomeren Semicarbazonsäuren schmilzt die aus Tetrahydrocarvon bei 152 bis 153°, die aus Menthon bei 152°, und die aus Thujamenthon [1]) bei 174,5°.

Die Oximsäure wurde durch langsames Verdunsten der Ätherlösung, der wenig Ligroin zugesetzt war, in glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 101 bis 102° erhalten. Von den isomeren Oximsäuren schmilzt die aus Tetrahydrocarvon bei 75 bis 78°, die aus Menthon bei 103°.

Die durch Kochen des Semicarbazons mit verdünnter Schwefelsäure regenerierte Ketonsäure konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

Daß dieselbe ein Methylketon ist, wurde durch die Reaktion mit Bromnatron nachgewiesen. Es bildet sich hierbei eine sirupöse Säure, die nach längerer Zeit zum Teil kristallisiert. Die Kristalle kamen aus warmem Wasser in Nadeln heraus, die den Schmelzpunkt 101 bis 102,5° zeigten. Zu einer genaueren Charakterisierung war die erhaltene

---

[1]) Wallach, Ber. 30, 427.

Menge nicht hinreichend, jedenfalls ist die Säure aber verschieden von den unten beschriebenen, durch direkte Oxydation des Ketons erhaltenen Säuren. Wenn dieses Keton wirklich das Methyl-*gem*-dimethylcykloheptanon ist, so muß die Säure die *gem*-Dimethylpimelinsäure von normaler Struktur sein. Der strenge Beweis hierfür muß noch erst beigebracht werden.

Neben der Ketonsäure bildet sich als Hauptprodukt bei der Oxydation des Ketons in der Kälte eine Säure von der Zusammensetzung der *gem*-Dimethyladipinsäure. Dieselbe wird aus der Mutterlauge bei der Behandlung des rohen Säuregemisches mit Semicarbazid gewonnen. Die mit Äther extrahierte und von Essigsäure befreite Säure wurde mit Ammoniak neutralisiert, mit wenig Silbernitrat versetzt und die abgeschiedenen bräunlichen Flocken durch Filtration beseitigt. Ein weiterer Zusatz von Silbernitrat erzeugte einen weißen, pulverigen Niederschlag, aus dem eine leicht und vollständig kristallisierende Säure erhalten wurde. Dieselbe war in gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol und Ligroin leicht löslich und kristallisierte aus einer Äther-Ligroinlösung in Prismen vom Schmelzpunkt 87 bis 88°. Aus dem Filtrat des Silbersalzes konnte nichts Kristallisierendes erhalten werden.

Die Analyse stimmte einigermaßen auf die Formel $C_8H_{14}O_4$:

Ber. C 55,17, H 8,05.
Gef. „ 54,56, „ 8,08.

Die Titration ergab: 0,0965 g brauchten zur Neutralisation 11,1 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge; berechnet 11,09 für eine zweibasische Säure von der Formel $C_8H_{14}O_4$. Das Kupfersalz scheidet sich beim Einkochen mit wenig Kupferacetat in blaugrünen Prismen ab, mit viel Kupferacetat entsteht ein weißer, amorpher, in der Kälte sich wieder lösender Niederschlag. Das Silbersalz ist ein schwer lösliches, amorphes Pulver. Calcium- und Baryumsalz konnten nicht kristallisiert erhalten werden und sind leicht löslich. Beim Kochen mit Acetylchlorid wurde die Säure nicht verändert. Aus diesem Verhalten geht hervor, daß die Säure keine Glutar- oder Bernsteinsäure ist. Da andererseits die Säure, wie später nachgewiesen wird, die *gem*-Dimethylgruppe enthält, kann sie nichts anderes sein als *gem*-Dimethyladipinsäure. Dieselbe Säure ist übrigens auch von Tiemann[1]) durch Oxydation des Jonons mit Permanganat erhalten worden.

Bei nicht lange dauernder Oxydation des Ketons mit Permanganat in der Wärme wurde eine Säure erhalten, die wahrscheinlich *gem*-Dimethylglutarsäure ist, aber nicht näher untersucht wurde. Als 5 g Keton mit 66 g Permanganat in $1^1/_2$ l Wasser 18 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden, fand sich nach Vertreibung der Essigsäure ein ganz

---

[1]) Ber. 31, 808.

kristallisierendes Säuregemisch vor, das aus Oxalsäure, Dimethylmalonsäure und *gem*-Dimethylbernsteinsäure bestand. Die Trennung der beiden letzteren Säuren erfolgte durch die verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze. Das mit Ammoniak neutralisierte Säuregemisch wurde zur Fällung der Oxalsäure mit wenig Chlorcalcium versetzt und nach Filtration mit einem Überschuß davon. Beim Eindunsten schied sich ein Gemisch der Calciumsalze der beiden anderen Säuren aus, welches leicht zu trennen ist, da das dimethylmalonsaure Calcium in kaltem Wasser leichter löslich ist als in warmem. Der Schmelzpunkt der *gem*-Dimethylbernsteinsäure wurde bei 139 bis 140° gefunden, der der Dimethylmalonsäure bei 191° unter starker Gasentwickelung.

Wenn nach diesen Versuchen der Beweis für die Richtigkeit der oben aufgestellten Formel durch Darstellung der *gem*-Dimethylnormalpimelinsäure noch nicht in direkter Weise geführt ist, so genügt dafür doch die Bildung der *gem*-Dimethyladipinsäure, da ein vierfach methylierter Sechsring nur eine methylierte Glutarsäure liefern könnte. Das Keton ist daher ein Methyl-*gem*-dimethylcykloheptanon.

Methyl-*gem*-dimethylcykloheptadiën.
Euterpen.

Das Dihydroeucarvon ist ein ungesättigtes Keton mit einer doppelten Bindung, es stand daher zu erwarten, daß man aus dem entsprechenden Alkohol — dem Dihydroeucarveol — durch Wasserabspaltung einen Kohlenwasserstoff mit zwei doppelten Bindungen — also ein Terpen von der Formel $C_{10}H_{16}$ — erhalten würde. Dies gelang auch durch einen kleinen Umweg, indem das Hydroxyl zunächst durch Chlor ersetzt und dann Chlorwasserstoffsäure abgespalten wurde.

100 g Dihydroeucarveol wurden zu 200 g Phosphorpentachlorid unter guter Kühlung eingetropft und dann die Masse über Nacht stehen gelassen. Die von dem unzersetzt gebliebenen Phosphorpentachlorid abgegossene Flüssigkeit wird unter möglichster Vermeidung von Erwärmung auf Eis gegossen, nach Zersetzung des Phosphoroxychlorids mit Äther aufgenommen und der Äther mit Sodalösung ausgeschüttelt. Das Produkt hat je nach der Temperatur, welche bei der Zersetzung mit Wasser geherrscht hat, eine andere Beschaffenheit; hat man sehr vorsichtig operiert, so geht unter 29 mm Druck der größte Teil bei 100 bis 110° über, anderenfalls wird der Siedepunkt bei ca. 130° gefunden. Was diesen Unterschied bedingt, ist nicht ermittelt worden, weil beide Fraktionen bei der weiteren Verarbeitung sich gleich verhielten. Die Ausbeute ist auffallend groß.

Zur Darstellung des Terpens wurden 41 g des Chlorids mit 205 g Chinolin eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht und der Kohlenwasserstoff abdestilliert, bis das Thermometer den Siedepunkt des Chinolins anzeigte. Der vom Chinolin befreite Kohlenwasserstoff wurde durch

fraktionierte Destillation gereinigt. Der Hauptanteil siedete bei 161 bis 165°, also auffallend niedrig. Aus 100 g Dihydroeucarveol wurden 56 g dieses Terpens erhalten, welches wir wegen der Abstammung vom Dihydroeucarveol „Euterpen" nennen wollen.

In bezug auf die Konstitution des Euterpens ist es zunächst von Wichtigkeit zu ermitteln, ob die *gem*-Dimethylgruppe der Muttersubstanz noch darin enthalten ist. Zu diesem Zweck wurde der Kohlenwasserstoff bei 40° mit Permanganatlösung unter Schütteln oxydiert. Die aus dem Reaktionsprodukt isolierte Säure gab nach dem Verjagen der Essigsäure und Entfernen der Oxalsäure ein Calciumsalz, aus welchem *gem*-Dimethylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 140 bis 141° abgeschieden werden konnte.

Wenn die Chlorierung und Abspaltung von Chlorwasserstoff ohne Nebenreaktion verläuft, so müßte dieses Terpen ein Methyl-*gem*-dimethylcykloheptadiën sein. Es ist aber auch nicht unmöglich, daß der Siebenring, wie es schon mehrfach beobachtet ist, durch diese Operationen in einen Sechsring verwandelt wird unter Bildung eines Dimethyl-*gem*-dimethylcyklohexadiëns.

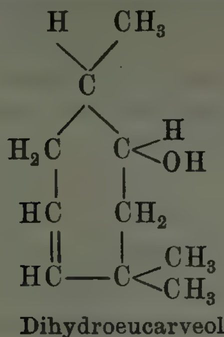
Diese Frage ist noch nicht beantwortet worden. Es gelang bisher nicht, kristallisierte Derivate des Terpens darzustellen und zu beweisen, daß dasselbe ein einheitlicher Körper ist.

III. Dehydrierung des Euterpens.

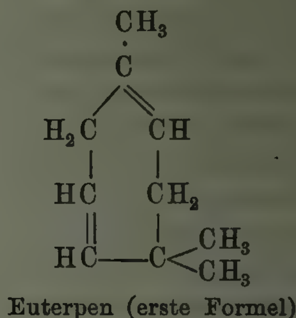
Die Dehydrierung des Euterpens bot besonderes Interesse dar, weil die direkte Bildung eines Benzolderivates weder nach der einen noch nach der andern Formel des Euterpens möglich ist. Da hierbei aber trotzdem 1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol gebildet wird, so beweist dies, daß man auch bei dieser Methode aus der Entstehung eines Benzolderivates nicht ohne weiteres auf das Vorhandensein eines Hydrobenzolringes in der Muttersubstanz schließen darf.

Wenn man die Cykloheptanformel des Euterpens mit der des Dimethyläthylbenzols vergleicht, so ergibt sich, daß zwei Veränderungen in der Lagerung der Kohlenstoffatome vor sich gehen, nämlich die Bildung des Sechsringes aus dem Siebenring und das Verschwinden der *gem*-Dimethylgruppe. Daß letztere sich in die Äthylgruppe verwandelt, konnte bisher nicht nachgewiesen werden, ist aber wahrscheinlich. Da ferner die Bildung einer Methylgruppe bei dem Übergange eines Cykloheptans in ein Cyklohexan auch nichts Auffallendes ist, so verliert die auf den ersten Augenblick überraschend wirkende Reaktion alles Wunderbare, und es bleibt nur der allerdings bemerkenswerte Umstand übrig, daß eine so tief eingreifende, an pyrogene Vorgänge erinnernde Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem Einfluß von milde wirkenden Reagentien vor sich geht.

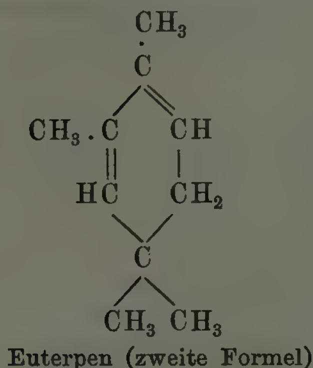
Schließlich sei noch bemerkt, daß, wenn man die Hexanformel des Euterpens vorzieht, die beiden besprochenen Umlagerungen nicht auf einmal, sondern successive erfolgen. Die Bildung des Dimethyläthylbenzols aus dem Dihydroeucarveol über das Euterpen hinweg wird durch folgende Formeln verdeutlicht:



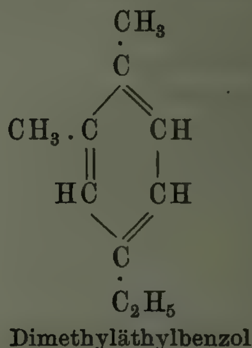
Dihydroeucarveol



Euterpen (erste Formel)



Euterpen (zweite Formel)



Dimethyläthylbenzol

Experimentelles.

Das Euterpen wurde zunächst durch mehrtägiges Stehen mit Eisessig-Bromwasserstoff in das ölige, nicht kristallisierende Dihydrobromid verwandelt und dieses nach der in der vorigen Mitteilung beschriebenen Methode mit Brom und etwas Jod 4 Tage stehen gelassen. Das gebromte Produkt schied Kristalle aus, was bei der Verarbeitung von p- und m-Cymolderivaten nicht beobachtet wurde. Darauf wurde indessen nicht Rücksicht genommen, sondern die ganze Masse in der beschriebenen Weise zunächst mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure reduziert. Es erwies sich hierauf vorteilhaft, das Produkt, welches ebenfalls zum Teil kristallinisch war, vor der Behandlung mit Natrium und Alkohol in der Wärme noch mit Natriumamalgam in absolut alkoholischer Lösung unter Kühlung und Umrühren zu reduzieren. Hierbei wurde noch die Vorsicht gebraucht, die alkalische Reaktion von Zeit zu Zeit durch Zusatz einiger Tropfen Eisessig abzustumpfen. Verbraucht wurden bei Anwendung von 25 g Euterpen 800 g 3 proz. Amalgam. Die im folgenden beschriebenen Versuche sind übrigens mit einem Kohlen-

wasserstoffe angestellt worden, der nach der alten Methode ohne Anwendung von Natriumamalgam dargestellt worden war.

Die Reinigung des Kohlenwasserstoffs und Befreiung von ungesättigten Körpern geschah nach der beschriebenen Methode. Es wurden so aus 30 g Euterpen 11 g gegen Permanganat beständiger Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 185 bis 191° erhalten.

Die Analyse einer mittleren Fraktion zeigte, daß der Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung des Cymols, $C_{10}H_{14}$, besitzt:

Ber. C 89,55, H 10,45.
Gef. „ 89,29, „ 10,50.

Zur Bestimmung der Konstitution desselben wurde 1 g mit 90 ccm einer Salpetersäure 1 : 3 24 Stunden gekocht. Hierauf wurde mit Wasserdampf destilliert, das neutralisierte Destillat eingeengt, und die Säure mit Schwefelsäure ausgefällt. Im übrigen wurde verfahren, wie Fittig[1]) es vorschreibt.

Die rohe Säure war nur in undeutlichen Kristallen zu erhalten, die zwischen 98 und 140° schmolzen. Zur Reinigung wurde sie durch Behandlung mit Calciumcarbonat in das Calciumsalz verwandelt. Aus der konzentrierten heißen Lösung schieden sich beim Erkalten lange Nadeln aus, die eine Säure vom Schmelzpunkt 163 bis 165° lieferten, welche sich identisch mit der 3,4-Dimethylbenzoesäure (Paraxylylsäure) erwies. Zur Identifizierung wurde eine Reihe von Salzen dargestellt, die alle mit der Beschreibung von Königs[2]) übereinstimmten. In der Mutterlauge des Calciumsalzes fand sich eine Säure in geringerer Quantität, die bei circa 100° anfing zu schmelzen.

Da die Dimethylbenzoesäure aus einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ entstanden ist, so muß dieser ein Äthyldimethylbenzol, und zwar der Hauptsache nach von der Stellung 1, 3, 4 sein.

Hiermit stimmt auch das Verhalten des Produktes der Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff überein. Derselbe wird außerordentlich leicht schon in der Kälte bromiert. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen mit Brom wurde ein Substitutionsprodukt erhalten, welches aus Holzgeist in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 94 bis 95° kristallisierte und sich als ein Tribromid erwies von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}Br_3$.

Ber. Br 64,69. Gef. Br 64,72.

Das Tribromsubstitutionsprodukt des 1, 3, 4-Äthyldimethylbenzols schmilzt nach Stahl[3]) bei 93°.

---

[1]) Lieb. Ann. **151**, 269. — [2]) Königs und Meyer, Ber. **27**, 3468. — [3]) Ber. **23**, 992.

243. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Dreiundzwanzigste vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 31, 3208 [1898].)

Die folgende Mitteilung enthält die vor drei Jahren[1]) angekündigte ausführlichere Untersuchung über Oxycaron und Ketoterpin.

Mit Conrad Baumgärtel: Über Oxycaron und Ketoterpin.

Das von Wallach entdeckte gebromte Dihydrocarvon[2]) hat nach den Untersuchungen von Baeyer[3]) die Konstitution eines 1, 8-Dibromtetrahydrocarvons. Die Bromatome stehen demnach in derselben Stellung wie im Dihydrobromid des Dipentens; das Wallachsche Dibromid ist ein Ketonderivat des letzteren und muß durch Ersatz der beiden Bromatome durch Hydroxyl zu einem Ketoterpin führen.

Das Wallachsche Dibromid unterscheidet sich in zwei Beziehungen wesentlich von dem sauerstofffreien Dihydrobromid des Dipentens. Erstens sind die Bromatome, wohl infolge des lockernden Einflusses der Ketongruppe, viel leichter und zwar eins nach dem anderen durch Hydroxyl ersetzbar, und zweitens kann das im Isopropyl befindliche Bromatom Veranlassung zur Entstehung eines den Trimethylenring enthaltenden Caronderivates geben. Da letzteres — das Oxycaron — sehr leicht unter Sprengung des Caronringes Wasser aufnimmt und in Ketoterpin übergeht, führen also zwei Wege zu diesem Körper, ein direkter und ein indirekter über das Oxycaron.

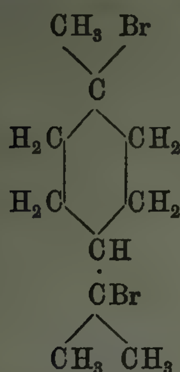
Die Gegenwart der Ketongruppe bringt noch andere bemerkenswerte Erscheinungen hervor. Das Dihydrobromid des Dipentens und das daraus dargestellte Terpin zeigen zwar cistrans-Isomerie, sind aber inaktiv. Die vom aktiven Carvon abgeleiteten Derivate sind dagegen wegen der unsymmetrischen Stellung der Ketongruppe alle aktiv.

Das Terpin verhält sich ferner wie ein Glycol, die von dem Wallachschen Dibromid abgeleiteten Hydroxylverbindungen sind dagegen schwache Säuren. Die saure Natur der Hydroxylgruppe wird bedingt durch die benachbarte Stellung der Ketongruppe, da die drei in Frage kommenden Substanzen — das Oxybromtetrahydrocarvon, das Oxycaron und das Ketoterpin — diese Anordnung zeigen, und da das zwei Hydroxyle enthaltende Ketoterpin doch nur 1 At. Natrium aufnimmt. Die Ketongruppe wirkt hier also ähnlich auf die Hydroxylgruppe ein, wie die Carboxylgruppe in der Weinsäure. Auch ist zu beachten, daß man das in benachbarter Stellung stehende tertiäre Hydroxyl, im Verein mit der Ketongruppe, der Carboxylgruppe ver-

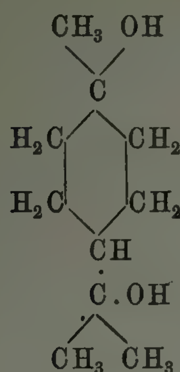
---

[1]) Ber. 29, 17. — [2]) Lieb. Ann. 279, 389. — [3]) Ber. 28, 1595.

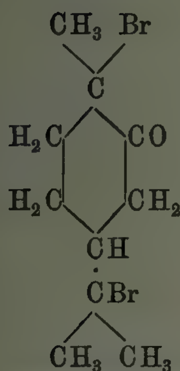
gleichen kann; der Sauerstoff der letzteren ist hier auf zwei benachbarte Kohlenstoffatome verteilt.



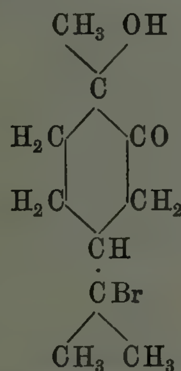
Dipentendihydrobromid



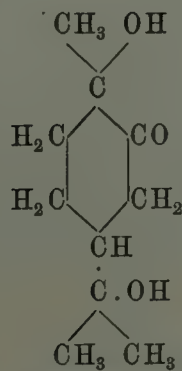
Terpin



Dibromtetrahydrocarvon

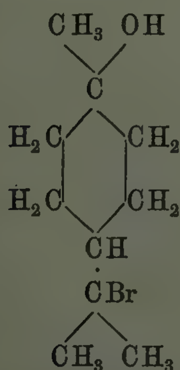


Oxybromtetrahydrocarvon

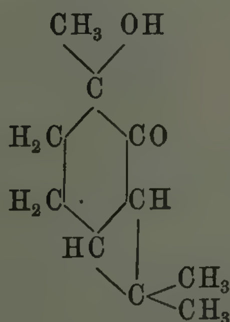


Ketoterpin

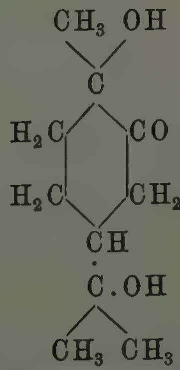
Von dem Oxybromtetrahydrocarvon leitet sich durch Bromwasserstoffabspaltung das Oxycaron ab, welches durch Hydrolyse des Caronringes ebenfalls zum Ketoterpin führt:



Oxybromtetrahydrocarvon



Oxycaron



Ketoterpin

Durch Reduktion geht das aktive Ketoterpin in ein aktives 1, 2, 8-Trioxyterpan über, welches sich auch durch seinen Schmelzpunkt

von dem durch Oxydation des inaktiven Terpineols erhaltenen 1, 2, 8-Trioxyterpan Wallachs unterscheidet. Daß letzteres die racemische Form des ersteren ist, wurde durch die Darstellung des inaktiven 1, 2, 8-Trioxyterpans aus dem racemischen Ketoterpin bewiesen. Ein mit dem vorliegenden identisches Trioxyterpan wird man vermutlich durch Oxydation des aktiven Terpineols von Semmler[1]) erhalten.

Wallach stellte durch Oxydation des Trioxyterpans das Methylketon der Homoterpenylsäure dar. Das aktive Trioxyterpan liefert dementsprechend auch ein aktives Ketolacton. Dieses letztere wird durch Permanganat zu inaktiver Terpenylsäure oxydiert. Im ersten Augenblick erscheint die Inaktivität der so gebildeten Terpenylsäure auffallend, bedenkt man aber, daß die Reaktion in alkalischer Lösung vor sich geht und daher zur Diaterpenylsäure führt, welche bei ihrer symmetrischen Struktur nicht aktiv sein kann, so wird dieser Umstand leicht erklärlich. Eine in saurer Lösung durch Oxydation des aktiven Ketolactons dargestellte Terpenylsäure sollte dagegen auch aktiv sein, was aber nicht durch den Versuch geprüft wurde.

Da Oxycaron und deshalb jedenfalls auch Ketoterpin in saurer Lösung zu dem Ketolacton oxydiert werden, so ist anzunehmen, daß bei der Oxydation des Trioxyterpans zunächst Ketoterpin entsteht, welches dann erst weiter zum Ketolacton oxydiert wird. Diese Verhältnisse werden durch folgende Tabelle verdeutlicht:

```
  CH3 OH                 CH3 OH                 CH3
    \/                     \/                     \
    C                      C                      CO
   / \                    / \                    /
H2C   CH.OH            H2C   CO              H2C    CO2-----+
 |     |                |    |                |      |      |
H2C   CH2              H2C   CH2             H2C    CH2     |
   \ /                    \ /                    \ /        |
   CH                     CH                     CH         |
   .                      .                      .          |
   C.OH                   C.OH                   C----------+
  /  \                   /  \                   /  \
CH3  CH3               CH3  CH3               CH3  CH3
Trioxyterpan           Ketoterpin             Ketolacton

   HO2C    CO2-----+                HO2C     CO2H
    |       |      |                 |        |
   H2C     CH2     |                H2C      CH2
      \   /        |                   \    /
       CH          |                     CH
       .           |                     .
       C-----------+                     C.OH
      /  \                              /  \
    CH3  CH3                          CH3  CH3
   Terpenylsäure                   Diaterpenylsäure
(Aktivität möglich.)            (Aktivität unmöglich.)
```

[1]) Ber. 28, 2189.

Experimentelles.

Aktives 1,8-Oxybromtetrahydrocarvon.

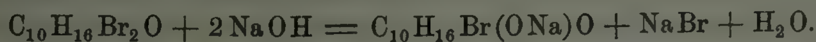
Als Ausgangsmaterial diente das leicht zugängliche, gebromte Hydrobromid des Dihydrocarvons von Wallach[1]), welches als 1,8-Dibromtetrahydrocarvon bezeichnet werden soll.

Eine Lösung von 37 g Dibromid in 74 g Äther wird mit 370 g einer wässerigen Natronlauge vom spez. Gew. 1,23 in einer Pulverflasche von 1 l Inhalt kräftig unter zeitweisem Abkühlen durchgeschüttelt. Nach etwa 10 Minuten tritt die Abscheidung blätteriger Kristalle des Natriumsalzes ein, die sich rasch vermehren. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe der ätherischen Flüssigkeit beim Verdunsten nicht mehr kristallisierendes Dibromid hinterläßt, was nach einer Stunde der Fall zu sein pflegt. Die vom Äther getrennte breiige Masse wird darauf über Asbest abgesaugt und noch feucht zur Zersetzung des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Da das so abgeschiedene Oxybromtetrahydrocarvon sowohl durch Wasser als auch durch verdünnte Schwefelsäure allmählich gelöst und in Ketoterpin übergeführt wird, muß diese Operation mit Vorsicht ausgeführt werden. Es empfiehlt sich, das aus 37 g Dibromid gebildete Natriumsalz in einer Reibschale mit 70 g einer abgekühlten 35 proz. Schwefelsäure anzureiben, schnell abzusaugen und die Kristalle auf Ton zu trocknen. Durch Aufnehmen in Äther und Verdunstenlassen wurden so 16,5 g kristallisiertes Oxybromtetrahydrocarvon erhalten. Die Substanz enthielt immer Spuren des ursprünglichen Dibromids, welches bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, wobei die Oxybromverbindung in Form von Ketoterpin gelöst wird, zurückbleibt. Die Analyse ergab daher auch einen etwas zu hohen Bromgehalt.

0,1827 g Substanz: nach Carius 0,1396 g AgBr.
0,1969 g „ „ „ 0,1499 g AgBr.

$C_{10}H_{17}BrO_2$. Ber. Br 32,13. Gef. Br 32,51, 32,40.

Das Oxybromtetrahydrocarvon hat sich daher aus dem Dibromid nach folgender Gleichung gebildet:



$$C_{10}H_{16}Br_2O + 2\,NaOH = C_{10}H_{16}Br(ONa)O + NaBr + H_2O.$$

Es kristallisiert aus trockenem Äther oder einem Gemisch von Amylen und Ligroin in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 69 bis 72° und ist optisch-aktiv. Die Substanz ist in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und wenig beständig. Beim Liegen an der Luft färbt sie sich braun und riecht dann nach Carvacrol; mit konzentrierter Natronlauge gibt sie Kristalle des Natriumsalzes, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure behandelt, löst sie sich unter Bildung von Ketoterpin auf, durch alkoholisches Kali wird sie in Oxycaron übergeführt.

---

[1]) Lieb. Ann. **279**, 389.

Letztere Reaktion beweist, daß bei ihrer Bildung aus dem Dibromid das in 1 stehende Bromatom durch Hydroxyl ersetzt wird.

Beim Umkristallisieren des Körpers aus Holzgeist zersetzt sich derselbe teilweise. Nach mehrmaligem Umkristallisieren daraus wurden aus der braun gefärbten Mutterlauge schöne, viel beständigere Kristalle erhalten, die bei 136 bis 138° schmelzen und denselben Bromgehalt wie die ursprüngliche Substanz, nämlich 32,63 Proz., zeigten. Bei der geringen Menge konnte die Natur derselben nicht ermittelt werden.

Aktives Oxycaron.

Das Oxybromtetrahydrocarvon geht unter denselben Bedingungen in Oxycaron über, wie das Bromtetrahydrocarvon (Hydrobromid des Dihydrocarvons) in Caron.

13,5 g der Substanz wurden unter Abkühlen mit der methylalkoholischen Lösung von $1^1/_2$ Mol. Kali versetzt und stehen gelassen, bis eine ausgeätherte Probe sich bromfrei erwies. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde Kohlensäure eingeleitet, zehnmal mit Äther extrahiert, die gewaschene Lösung bis zum Stehenbleiben der Färbung mit Permanganat und Natriumbicarbonat durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Abdestillieren des Äthers ging das Oxycaron bei 19 mm Druck zwischen 134 und 135° als ein farb- und geruchloses, zähflüssiges Öl über, während nur ein geringer Rückstand hinterblieb. Die Ausbeute betrug 88 Proz. der Theorie.

0,2059 g Substanz: 0,5383 g CO_2, 0,1802 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71,43, H 9,52.
Gef. „ 71,30, „ 9,71.

Das Oxycaron ist in Wasser ziemlich leicht löslich und zeigt gegen empfindliches Lackmuspapier eine schwach saure Reaktion. Beim Durchschütteln mit konzentrierter Natronlauge bilden sich Kristalle des Natriumsalzes, das durch Wasser wieder zersetzt wird. Es ist optisch-aktiv, eine Lösung in der doppelten Gewichtsmenge Äther dreht im Decimeterrohr die Ebene des polarisierten Lichtes 32,66° nach rechts. Gegen Permanganat ist es in der Kälte beständig, durch Chromsäuremischung wird es in das aktive Methylketon der Homoterpenylsäure verwandelt. Die Keton- und die Alkoholgruppe lassen sich leicht durch die Bildung eines Oxims, Semicarbazons und Phenylurethans nachweisen.

Oxim des d-Oxycarons.

Mit Alkohol und Bicarbonat dargestellt. Nach viertägigem Stehen schöne, große, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 138°.

0,2080 g Substanz: 0,4989 g CO_2, 0,1763 g H_2O.
0,2420 g „ 17,2 ccm N (19°, 717 mm).

$C_{10}H_{16}NO_2$. Ber. C 65,57, H 9,29, N 7,65.
Gef. „ 65,42, „ 9,42, „ 7,70.

Semicarbazon des d-Oxycarons.

Mit Alkohol und Kaliumacetat dargestellt. Nach drei Stunden erstarrte das Gemisch zu einer opalartigen Masse, die über Nacht kristallinisch wurde. Aus Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt wurden, durch Verdunsten im Vakuum umkristallisiert. Lange, asbestartige, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 197°.

0,1555 g Substanz: 0,3346 g CO_2, 0,1212 g H_2O.
0,1190 g „ 19,8 ccm N (10°, 715 mm).

$C_{11}H_{19}N_2O_3$. Ber. C 58,67, H 8,44, N 18,67.
Gef. „ 58,68, „ 8,66, „ 18,73.

Phenylurethan des d-Oxycarons.

1 g Oxycaron wurde mit der berechneten Menge Phenylcyanat (0,7 g) in ein Rohr eingeschmolzen und vier Wochen stehen gelassen. Die amorphe, zähflüssige Masse wurde nach dem Reiben zum größten Teil kristallinisch. Aus Alkohol umkristallisiert. Schön ausgebildete, vierseitige Prismen, Schmelzpunkt 190° unter Gasentwickelung.

0,2152 g Substanz: 10 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{17}H_{21}O_3N$. Ber. N 4,88, Gef. N 5,02.

Die Sprengung des Caronringes im Oxycaron erfolgt mit der größten Leichtigkeit schon in der Kälte sowohl durch Halogenwasserstoffsäuren als auch hydrolytisch durch verdünnte Schwefelsäure. Eisessig-Bromwasserstoff gab nach einstündigem Stehen das d-Dibromtetrahydrocarvon von Wallach, also das Ausgangsprodukt. Bei 0° gesättigte wässerige Salzsäure lieferte die von Baeyer aufgefundene entsprechende Dichlorverbindung vom Schmelzpunkt 41 bis 42°.

Aktives Ketoterpin.

Zur Darstellung dieses Körpers eignet sich das Oxycaron besser als das Oxybromtetrahydrocarvon.

Wenn man Oxycaron unter Eiskühlung allmählich mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so löst sich alles auf unter Bildung von Ketoterpin. Zur Isolierung des letzteren wird die Lösung mit Soda neutralisiert, zur Trockne gebracht und mit Äther-Alkohol ausgezogen. Es hinterbleibt ein in schönen, wavellitartig gruppierten Prismen erstarrendes Öl, welches bei einem Druck von 16 mm bei 163 bis 165° überging und in der Anschützschen Vorlage sofort kristallinisch erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Äther und Waschen mit Ligroin schmolz die Substanz bei 78 bis 80°. Bei 250° zersetzt sie sich unter Braunfärbung.

0,2405 g Substanz: 0,5705 g CO_2, 0,2125 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64,52, H 9,67.
Gef. „ 64,69, „ 9,81.

Wenn man bei der Darstellung des Ketoterpins aus dem Dibromid den Umweg über das Oxycaron vermeiden und in dem Oxybromtetrahydrocarvon das Brom direkt durch Hydroxyl ersetzen will, kann man folgendermaßen verfahren.

20 g Dihydrocarvon wurden in die oben beschriebene Natriumverbindung des Oxybromtetrahydrocarvons verwandelt, und diese noch feucht mit der vierfachen Menge (bezogen auf die feuchte Natriumverbindung) 27 proz. Schwefelsäure in der Schüttelmaschine durchgeschüttelt, bis fast alles in Lösung gegangen war. Nach dem Abfiltrieren von ungelöst gebliebenem Dibromid wurde die Lösung mit trockener Soda neutralisiert und nach dem Entfernen des auskristallisierten Glaubersalzes mit Äther extrahiert, bis der Rückstand nach dem Anstecken mit einem Kristall Ketoterpin anfing zu erstarren. Dann wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt und fünfzehnmal mit Äther extrahiert. So wurden aus 20 g Dihydrocarvon 0,5 g Ketoterpin in unreinem Zustande erhalten. Die geringe Ausbeute rührt von einer Nebenreaktion her, die noch nicht aufgeklärt ist. Das vor dem Aussalzen mit Ammoniumsulfat ausgeätherte Öl schied nämlich nach einigen Wochen bromfreie Kristalle ab, die nicht mit Phenylhydrazin und mit Permanganat reagierten und bei 122 bis 124° schmolzen. Sie enthielten 69,56 Proz. Kohlenstoff und 9,76 Proz. Wasserstoff, konnten aber der geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden. Interessant bleibt aber diese Darstellung des Ketoterpins wegen der überraschend leichten Ersetzung des Bromatoms in der Oxybromverbindung durch Hydroxyl in saurer Lösung.

Das Ketoterpin ist in unreinem Zustande in Äther leicht, in reinem schwer löslich. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich. Eine 37 proz. alkoholische Lösung dreht die Ebene des polarisierten Lichtes im Decimeterrohr 32,5° nach links.

Das Ketoterpin verträgt zweistündiges Kochen mit Wasser, wird aber schon nach halbstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vollständig in Carvacrol umgewandelt, welches durch den Schmelzpunkt der Nitrosoverbindung (152°) identifiziert wurde. Mit Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff liefert es unter denselben Bedingungen wie das Oxycaron das aktive Dibromid und Dichlorid. Die Anwesenheit der Ketongruppe wurde durch Darstellung des Oxims, des Semicarbazons und des Phenylhydrazons nachgewiesen.

Versetzt man eine möglichst konzentrierte, wässerige Lösung von Ketoterpin mit Natronlauge, so scheidet sich das Natriumsalz in kleinen Nadeln ab. Zur Analyse wurden dieselben auf Ton getrocknet und mit Äther gewaschen.

0,3588 g Substanz: 0,1246 g SO_4Na_2.

$C_{10}H_{17}O_3Na$. Ber. Na 11,06. Gef. Na 11,34.

Das Natriumsalz enthält also, der Theorie entsprechend, nur 1 At. Natrium, indem offenbar nur das der Ketongruppe benachbarte Hydroxyl

saure Eigenschaften annimmt. In Wasser, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln löst sich das Salz unter Rückbildung von Ketoterpin. —

Oxim des aktiven Ketoterpins.

Eine wässerige, mit Natriumbicarbonat versetzte Lösung von Ketoterpin und salzsaurem Hydroxylamin erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Kristallbrei. Aus Äther sechsseitige Tafeln, Schmelzpunkt 163°.

0,2560 g Substanz: 16 ccm N (12°, 721 mm).

$C_{10}H_{19}NO_3$. Ber. N 6,96. Gef. N 7,03.

Semicarbazon des aktiven Ketoterpins.

Dieses Semicarbazon ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die nach eintägigem Stehen mit Alkohol und Kaliumacetat gebildete Lösung wurde daher im Vakuum zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahiert. Rosettenförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 184 bis 185°.

0,2284 g Substanz: 35 ccm N (10°, 717,5 mm).

$C_{11}H_{21}O_3N_3$. Ber. N 17,28. Gef. N 17,31.

Phenylhydrazon des aktiven Ketoterpins.

In wässeriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin. Kristallinisch erstarrendes Öl. Kristallisiert aus Alkohol in Würfeln mit abgestumpften Ecken, beim Ausspritzen mit Wasser Nadeln. Schmelzpunkt 150 bis 160° unter Zersetzung.

0,2307 g Substanz: 21,6 ccm N (11°, 715 mm).

$C_{16}H_{24}N_2O_2$. Ber. N 10,14. Gef. N 10,49.

Reduktion des aktiven Ketoterpins.

Aktives 1,2,8-Trioxyterpan.

Die Reduktion wurde mit 6 g Ketoterpin, 25 g Natrium und 175 g Alkohol in der üblichen Weise ausgeführt. Nach dem Verjagen des Alkohols aus der mit Wasser versetzten Flüssigkeit wurde unter Kohlensäureeinleitung zur Trockne verdampft und der Rückstand fünfmal mit kaltem Alkohol ausgezogen. Die beim Anrühren mit Äther kristallinisch erstarrende Masse wurde im Vakuum destilliert und aus Äther oder Chloroform umkristallisiert, woraus sie sich in sechsseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 97 bis 98° ausscheidet. In Wasser, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln ist sie sehr leicht löslich. Eine 20 proz. alkoholische Lösung drehte im Decimeterrohr die Ebene des polarisierten Lichtes 55′ nach links.

0,2124 g Substanz: 0,4937 g CO_2, 0,2099 g H_2O.
0,2188 g „ 0,5088 g CO_2, 0,2162 g H_2O.

$C_{10}H_{20}O_3$. Ber. C 63,83, H 10,66.
Gef. „ 63,39, 63,32, „ 10,98, 10,97.

Natriumamalgam liefert mit dem Ketoterpin dasselbe Trioxyterpan.

Aktives Methylketon der Homoterpenylsäure.

Wallach[1]) hat durch Oxydation seines inaktiven Trioxyterpans das inaktive Methylketon der Homoterpenylsäure erhalten. Unter denselben Umständen liefert das aktive Trioxyterpan das aktive Keton.

2,5 g der Substanz wurden nach Wallachs Vorschrift in der fünffachen Menge Wasser gelöst und dazu eine auf 30° erwärmte Lösung von 2 g wasserfreier Chromsäure in 5 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,25 gegeben. Die Mischung erwärmte sich von selbst auf 60° und wurde eine Viertelstunde bei dieser Temperatur erhalten und dann achtmal mit Chloroform ausgezogen. Nach Behandlung mit Bisulfit wurden aus der Chloroformlösung 1,4 g eines allmählich kristallisierenden Öles erhalten, das, aus heißem Wasser umkristallisiert, große, vierseitige Prismen vom Schmelzpunkt 48 bis 49° lieferte.

0,1785 g Substanz: 0,4260 g CO_2, 0,1435 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65,22, H 8,70.

Gef. „ 65,09, „ 8,81.

Eine 13 proz., alkoholische Lösung drehte im Decimeterrohr 5,77° nach rechts. Mit Bromnatron liefert die Substanz Bromoform.

Oxycaron verhält sich genau ebenso und liefert ebenfalls ein bei 48 bis 49° schmelzendes Ketolacton.

Das active Ketolacton liefert bei der Oxydation mit Permanganat gewöhnliche inaktive Terpenylsäure. 0,7 g Substanz wurden in 14 g Wasser gelöst, 1 g Kali hinzugesetzt, und langsam unter Umrühren eine Lösung von 1,75 g Permanganat in 70 g Wasser eingetröpfelt. Nach dem Verschwinden der Färbung wurde mit Kohlensäure gesättigt, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Der Rückstand dieses Extrakts lieferte nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beim Ausziehen mit Essigester Terpenylsäure. Schmelzpunkt des Hydrates 57°, des wasserfreien Produktes 88 bis 90°.

Versuche in der inaktiven Reihe.

Da das aktive Trioxyterpan und das aktive Ketolacton noch nicht bekannt sind, wurden zur Identifizierung mit den Wallachschen Körpern die obigen Versuche mit inaktivem Dihydrocarvon wiederholt. Die Bildung des Oxybromtetrahydrocarvons, des Ketoterpins und des Trioxyterpans verliefen genau ebenso wie oben beschrieben. Letztere Substanz lieferte bei der Oxydation das durch seine große Kristallisationskraft zur Identifizierung besonders geeignete inaktive Methylketon der Homoterpenylsäure vom Schmelzpunkt 62 bis 63°, welches sich als vollständig identisch mit dem Wallachschen Körper erwies. Hierdurch ist also der Beweis erbracht, daß das oben beschriebene Reduktionsprodukt des aktiven Ketoterpins die aktive Form des 1, 2, 8-Trioxyterpans von Wallach ist.

---

[1]) Lieb. Ann. 275, 153.

Das Trioxyterpan und das Methylketon der Homoterpenylsäure zeigen folgende Unterschiede in den Schmelzpunkten der aktiven und inaktiven Form:

	Aktiv	Inaktiv	
1, 2, 8-Trioxyterpan	97 bis 98°	121 bis 122°	Wallach
Methylketon	48 „ 49°	62 „ 63°	

244. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Vierundzwanzigste vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 32, 2429 [1899].)

Mit Victor Villiger: Über die erschöpfende Bromierung von Isogeraniolen und Jonen.

Die Methode der erschöpfenden Bromierung von Terpenen ist von uns ersonnen worden, um hydroaromatische Kohlenwasserstoffe in aromatische zu verwandeln. Da sich dieselbe beim Limonen und Sylvestren durch Überführung in p- und m-Cymol bewährte, wurde auch versuchsweise ein Terpen in dieser Weise behandelt, welches durch Dehydrierung allein nicht in ein Benzolderivat übergeführt werden kann, weil es bei der Oxydation *gem*-Dimethylbernsteinsäure liefert und daher die *gem*-Dimethylgruppe im Ring enthalten muß. Dieses Terpen, welches wir wegen seiner Abstammung vom Eucarvon „Euterpen" genannt haben, gab nun trotzdem ein Benzolderivat — das Äthylxylol[1]) — und lieferte dadurch den Beweis, daß die Bromierung nicht nur eine Dehydrierung, sondern auch eine Wanderung der Kohlenstoffatome bewirken kann. Es eröffnete sich hierdurch zwar ein weiterer Horizont für die Anwendung der Methode; andererseits wurde es aber notwendig, neue Versuche an möglichst gut bekannten cyklischen, die *gem*-Dimethylgruppe enthaltenden Gebilden anzustellen, weil es beim Euterpen noch nicht feststand, ob darin ein Sechs- oder ein Siebenring enthalten ist, und man daher im Zweifel bleiben konnte, ob bei der Bromierung aus der *gem*-Dimethylgruppe zwei isolierte Methyl- oder eine Äthylgruppe entstanden sei.

Sehr willkommen war es daher, als Herr Geh. Rat Tiemann uns gestattete, die beiden von ihm entdeckten Kohlenwasserstoffe Isogeraniolen[2]) und Jonen[3]) in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, da namentlich das Isogeraniolen den denkbar einfachsten Fall — einen hydrierten Sechsring mit einer *gem*-Dimethylgruppe — darstellt, während das Jonen außerdem noch einen zweiten Sechsring enthält. Wir sind übrigens Herrn Tiemann für diese Erlaubnis um so mehr zu Dank

[1]) Ber. 31, 2067. — [2]) Tiemann und Semmler, Ber. 26, 2727. — [3]) Tiemann und Krüger, Ber. 26, 2675; Tiemann, Ber. 31, 813.

verpflichtet, als er selbst noch über diese beiden Kohlenwasserstoffe zu arbeiten gedenkt und die Disposition über dieselben nicht aus der Hand zu geben wünscht.

Das Resultat der Untersuchung war den Erwartungen entsprechend. Das Isogeraniolen wird in ein Benzol-, das Jonen in ein Naphtalinderivat verwandelt. Die *gem*-Dimethylgruppen verwandeln sich in beiden Fällen in zwei getrennte, in Orthostellung befindliche Methyle.

Die experimentelle Bearbeitung wurde sehr durch den Umstand erleichtert, daß mehr als die Hälfte des Bromierungsproduktes kristallinisch war, während das Limonen und Sylvestren nur amorphe Substanzen lieferten. Die Kristalle bestehen aus Bromsubstitutionsprodukten von Benzol- und Naphtalinderivaten, während die amorphen Substanzen aus Limonen und Sylvestren sich wie Bromadditionsprodukte verhalten. Da das Euterpen auch zum Teil Kristalle lieferte, wird dieser Unterschied wahrscheinlich auf die Zahl und Natur der Seitenketten zurückzuführen sein.

Von den vier Bromatomen der ursprünglichen Bromide stehen drei im Kern und eines in einem Methyl. Das wandernde Methyl wird in beiden Fällen nicht bromiert. Aus diesem auf den ersten Blick auffallenden Umstande scheint hervorzugehen, daß die Wanderung auf einer vorübergehenden Bildung eines Trimethylenringes beruht, welcher bekanntlich durch Bromwasserstoff leichter als durch Brom gesprengt wird. Wenn man dann noch annimmt, daß das Brom dabei in den Kern tritt, so erklärt sich das Intaktbleiben des wandernden Methyls zur Genüge.

Arbeitsmethoden.

Die Methode der erschöpfenden Bromierung wurde in derselben Weise angewendet, wie früher beschrieben, indem die mit Bromwasserstoff gesättigten Kohlenwasserstoffe mit einem Überschuß von Brom versetzt und nach Zufügung von etwas Jod eine Woche im zerstreuten Licht stehen gelassen wurden. In beiden Fällen wurden über 50 Proz. Kristalle erhalten, die mit essigsaurem Silber behandelt wurden. Die durch Verseifung der Acetate erhaltenen gebromten Alkohole können nach zwei Methoden weiter verarbeitet werden, indem die letzteren entweder zur Säure oxydiert und dann entbromt, oder erst entbromt und dann oxydiert werden. Die Verarbeitung der Isogeraniolenderivate machte keine besonderen Schwierigkeiten, während die große Unlöslichkeit der Jonenabkömmlinge besondere Kunstgriffe erforderte, die in der Anwendung verschiedener Lösungsmittel, wie Nitrobenzol, Chinolin und Xylol, bestanden. Wenn es hierdurch auch in vielen Fällen möglich war, die gebromten Derivate in gewohnter Weise zu oxydieren, so zeigten doch trotz geeigneter Lösungsmittel, einige Körper eine Beständigkeit, welche an die sogenannte „sterische Verhinderung" erinnert. So wird z. B. der gebromte Alkohol aus dem Jonen durch ver-

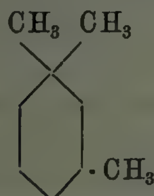
dünnte Salpetersäure nicht oxydiert, während dies beim Acetat und Äthyläther der Fall ist. Ferner wird der gebromte Aldehyd aus Jonen von Permanganat nicht oxydiert, während verdünnte Salpetersäure ihn mit Leichtigkeit in die entsprechende Säure verwandelt. Beim Isogeraniolen ist dies Verhalten merkwürdigerweise gerade umgekehrt, indem der gebromte Aldehyd von verdünnter Salpetersäure gar nicht angegriffen wird, während Permanganat, wenn er in Lösung ist, ihn schon in der Kälte oxydiert. Man sieht hieraus, daß das Ausbleiben einer Reaktion auch unter Umständen erfolgen kann, die eine sterische Verhinderung sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen.

Im übrigen ist zu bemerken, daß bei der Entbromung der Naphtalinverbindungen nur Natriumamalgam angewendet werden darf, da Natrium und Alkohol den Naphtalinkern selbst reduzieren.

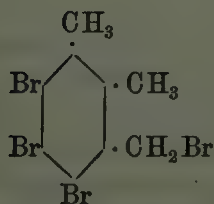
Isogeraniolen.

Das Kohlenstoffskelett dieses Kohlenwasserstoffs besteht nach Tiemann aus einem 1-*gem*-Dimethyl-3-methyl-Sechsring. Bei der Bromierung bilden sich Kristalle, welche ein Gemenge von zwei isomeren Tetrabromiden sind, die sich von den zwei Trimethylbenzolen — Hemellithol und Pseudocumol — ableiten. Da eins von den vier Bromatomen in einem Methyl befindlich ist, lassen sich aus den ursprünglichen Bromiden leicht Alkohol, Aldehyd und einbasische Säure darstellen. Die entsprechenden bromfreien Substanzen werden zweckmäßig durch Oxydation des entbromten Alkohols gewonnen. Die einbasischen Säuren liefern endlich bei der Oxydation mit Permanganat die entsprechenden dreibasischen Säuren, nämlich die Hemimellith- und Trimellithsäure.

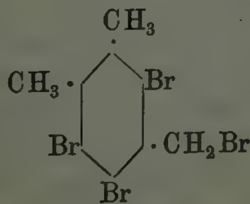
Tabellarische Zusammenstellung.



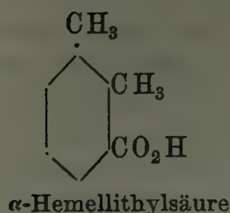
Isogeraniolen



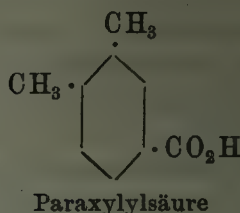
Bromierungsprodukt



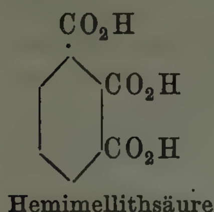
Bromierungsprodukt



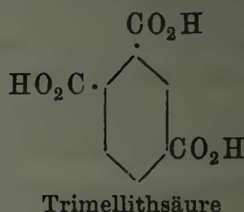
α-Hemellithylsäure



Paraxylylsäure



Hemimellithsäure



Trimellithsäure

Das Isogeraniolen wird daher bei der Bromierung teils in ein Hemellithol, teils in ein Pseudocumolderivat verwandelt. Die erstere Umformung kann nur durch eine Wanderung der einen Methylgruppe in die Orthostellung erklärt werden, das Pseudocumolderivat könnte dagegen auch durch Wanderung in die Parastellung zustande kommen. Da indessen beim Jonen eine solche Parawanderung nicht eintritt, ist es sehr wahrscheinlich, daß auch beim Isogeraniolen nur eine Orthowanderung stattfindet, welche nach zwei Richtungen hin vor sich gehen und einmal Hemellithol, das andere Mal Pseudocumol liefern kann. Das wandernde Methyl wird, wie ein Blick auf die Formeln lehrt, in keinem Falle bromiert.

Jonen.

Das Jonen wird durch erschöpfende Bromierung, wie nach den Untersuchungen von Tiemann zu erwarten stand, in ein Naphtalinderivat verwandelt. Es hat dies zwar nicht direkt durch Darstellung des Naphtalins, oder überhaupt irgend eines bekannten Naphtalinderivates bewiesen werden können, indessen läßt sowohl die Zusammensetzung als auch das Verhalten der verschiedenen, weiter unten zu beschreibenden Derivate auch nicht den geringsten Zweifel über diesen Punkt aufkommen. Die erschöpfende Bromierung erscheint daher als eine Methode, welche nicht allein die Konstitution ganzer Körperklassen aufzuklären, sondern auch unsere noch sehr dürftigen Kenntnisse über die Homologen des Naphtalins zu erweitern imstande ist.

Das Produkt der Bromierung des Jonens besteht zu einem Viertel aus einer amorphen und zu drei Vierteln aus einer kristallisierten Substanz. Letztere liefert bei der Behandlung mit Silberacetat etwas mehr als die Hälfte eines kristallisierten Acetates, so daß von letzterem etwa 40 Proz. der theoretischen Ausbeute aus dem Jonen gewonnen werden, ein verhältnismäßig sehr gutes Resultat. Aus dem amorphen Produkt bei der letzteren Reaktion konnte nichts Faßbares erhalten werden.

Zwei Proben von Jonen, von denen die eine aus reinem α- und die andere aus reinem β-Jonon dargestellt war, verhielten sich ganz gleich.

Das kristallisierte Acetat ließ sich mit guter Ausbeute in Alkohol, Aldehyd und Säure verwandeln. Sowohl die Säure als auch der Alkohol werden quantitativ durch Alkohol und Natriumamalgam in der Kälte entbromt. Die entbromte Säure gibt einerseits mit Salzsäure ein Dimethylnaphtalin, andererseits mit Natriumchromat und Eisessig ein dimethyliertes α-Naphtochinon. Letzteres wird schließlich durch Permanganat zu Trimellithsäure oxydiert. Andererseits kann aus dem Alkohol durch Bromwasserstoff ein dem Benzylbromid entsprechendes Bromid erhalten werden, welches bei der Reduktion mit Zinkstaub ein Trimethylnaphtalin gibt, dessen Zusammensetzung sich von der des Jonens nur durch einen Mindergehalt von vier Wasserstoffatomen unterscheidet.

Aus diesen Reaktionen ergibt sich für die Konstitution des aus dem Jonen entstehenden Trimethylnaphtalins folgendes.

1. In dem einen Benzolring des Naphtalins kann nur eine Methylgruppe und zwar in der 6- oder 7-Stellung stehen, weil das Dimethyl-α-naphtochinon bei der Oxydation Trimellithsäure liefert.

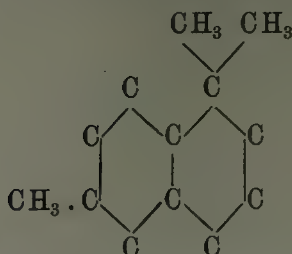
2. In dem anderen Benzolring sind zwei Methylgruppen enthalten, weil durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Naphtoesäure ein Dimethylnaphtalin entsteht und durch Oxydation der Säure ein Dimethyl-α-naphtochinon, welches sich durch seine Flüchtigkeit als solches charakterisiert.

3. Die Carboxylgruppe in der Säure wird bei der Oxydation zu α-Naphtochinon eliminiert. Daraus geht hervor, daß die Säuregruppe und somit auch ein Methyl in der 1-Stellung befindlich und die 4-Stellung unbesetzt ist.

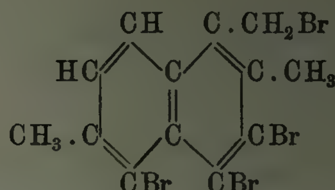
4. Da nach Tiemanns Untersuchungen sicher nachgewiesen ist, daß die *gem*-Dimethylgruppe in 1 steht, so kann die Wanderung des einen Methyls nur nach 2 oder 3 erfolgt sein. Eine Wanderung in die Metastellung ist aber theoretisch nicht wahrscheinlich und wird auch durch das Verhalten des Isogeraniolens nicht annehmbar gemacht. Die beiden Methylgruppen stehen daher in 1 und in 2.

5. Der einzige Punkt, welcher durch diese Untersuchungen keine experimentelle Stütze gefunden, die Frage nämlich, ob das isolierte Methyl im anderen Benzolring in 6 oder 7 steht, wird durch Tiemanns Untersuchungen beantwortet. Daß der Ring ein Sechsring ist, geht aus der Joniregentricarbonsäure und der Dimethylhomophtalsäure Tiemanns hervor. Die Bildung eines Sechsringes bedingt aber die Stellung der Methylgruppe in 6. Der aus dem Jonen entstehende Kohlenwasserstoff muß daher als 1, 2, 6-Trimethylnaphtalin bezeichnet werden. Die Stellung der im Naphtalinkern enthaltenen Bromatome ist willkürlich angenommen unter Berücksichtigung der Erfahrung, daß der Benzolring um so leichter bromiert wird, je mehr Seitenketten er enthält.

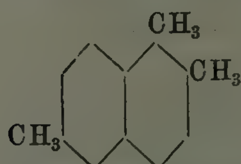
Tabellarische Übersicht über die durch erschöpfende Bromierung des Jonens erhaltenen Substanzen.



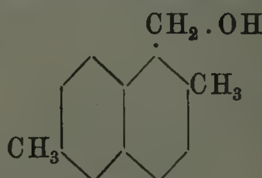
Kohlenstoffskelett des Jonens



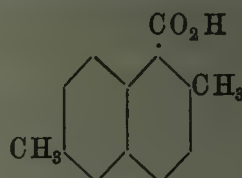
Produkt der erschöpfenden Bromierung



1, 2, 6-Trimethylnaphtalin



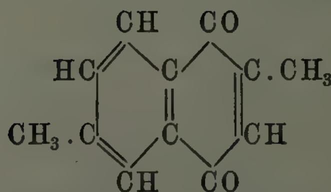
Alkohol



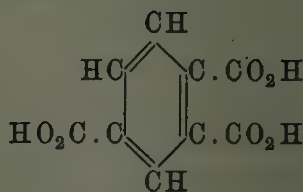
Säure



2, 6-Dimethylnaphtalin



2, 6-Dimethyl-α-naphtochinon



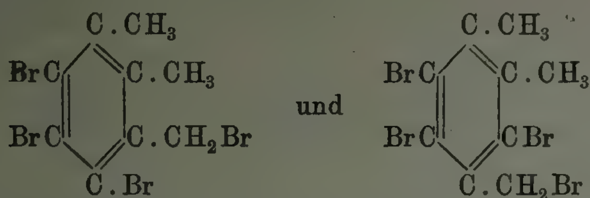
Trimellithsäure

Experimenteller Teil.

I. Umwandlung des Isogeraniolens in Trimethylbenzolderivate.

Isogeraniolen vom Siedepunkt 130 bis 140° wurde zunächst mit der gleichen Menge Eisessig verdünnt und unter Eiskühlung die fünffache Menge Eisessig-Bromwasserstoff hinzugesetzt. Das Gemenge wurde nach 24 stündigem Stehen auf Eis gegossen und das Additionsprodukt mit Äther aufgenommen. Das nach dem Waschen, Trocknen und Entfernen des Äthers hinterbleibende Hydrobromid ist ein Öl, welches nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Dasselbe wurde in der früher beschriebenen Weise mit 10 Tln. Brom und $^1/_{10}$ Tl. Jod behandelt und lieferte nach zehntägigem Stehen eine teigartige, kristallinische Masse, die durch Verreiben mit Eis und Bisulfit von Brom und

durch Behandlung mit Äther von öligen Beimengungen befreit wurde. Die Ausbeute an Kristallen betrug 130 Proz. des Ausgangsmaterials. Aus den weiter unten mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, daß diese Substanz ein Gemenge der Tetrabromide zweier Trimethylbenzole ist, nämlich von:



Dies Gemenge besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt und wurde deshalb nicht analysiert. Nach öfterem Umkristallisieren aus Essigester wurde der Schmelzpunkt 137 bis 139° gefunden. Aus diesem Lösungsmittel kristallisiert es in langen, in Alkohol und Äther schwer, in Benzol und Chloroform leichter löslichen Nadeln.

Eine Trennung dieser beiden isomeren Bromide wurde nicht versucht und ebensowenig die der daraus dargestellten Derivate: Acetat, Alkohol, entbromter Alkohol und Aldehyd und zwar wegen der damit verbundenen Schwierigkeiten. Dagegen gelang die Trennung der entsprechenden entbromten Monocarbonsäuren leicht, wodurch rückwärts die Konstitution der genannten Derivate vollständig aufgeklärt wurde.

Acetate.

25 g des kristallisierten Bromierungsproduktes wurden in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und mit 25 g Silberacetat eine halbe Stunde gekocht. Auf Zusatz von Wasser zu der vom gebildeten Bromsilber abfiltrierten Flüssigkeit scheidet sich ein Gemenge von Nadeln und Blättern ab, welches nach dem Waschen und Trocknen mit alkoholischem Kali verseift wurde.

Alkohole.

Das Gemenge von Alkoholen, welches viel schwerer löslich ist als die Acetate, hatte den Schmelzpunkt 227 bis 228,5°, kristallisierte aus warmem Essigester in langen Prismen und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_9H_9Br_3O$ stimmen.

0,1861 g Substanz: 0,1969 g CO_2, 0,0407 g H_2O.
0,2086 g „ 0,3167 g AgBr.

$C_9H_9Br_3O$.	Ber.	C 28,96,	H 2,41,	Br 64,34.
	Gef.	„ 28,86,	„ 2,43,	„ 64,60.

Da die Überführung der gebromten Alkohole in gebromte Säuren Schwierigkeiten machte, wurden die ersteren zunächst entbromt und zwar mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Alkohol. Die Reduktion erfolgt ziemlich langsam, aber vollständig, in 2 bis 3 Tagen, wenn man

die Flüssigkeit fortwährend mit der Turbine in Bewegung hält und die Substanz mehrmals isoliert und mit frischem Alkohol und Natriumamalgam weiter behandelt.

Die entbromten Alkohole wurden als ein Öl erhalten, das zunächst durch Schütteln in der Kälte mit der Beckmannschen Chromsäuremischung in den Aldehyd übergeführt wurde. Der mittelst Äther isolierte Aldehyd wurde ohne weitere Reinigung durch Schütteln mit Permanganat in der Kälte in die entsprechenden Säuren verwandelt. Die Säuren wurden mit Dampf übergetrieben, wobei etwa der vierte Teil zurückblieb. Diese nicht flüchtige Säure kristallisiert in Nadeln und besteht wahrscheinlich aus einer durch zu weit gehende Oxydation gebildeten Dicarbonsäure, welche aber nicht näher untersucht wurde.

Zur Trennung des flüchtigen Säuregemisches eignet sich das Baryumsalz. Als die verdünnte Lösung des Baryumsalzes bis zu einem gewissen Punkt eingedampft war, kristallisierte das Salz der Paraxylylsäure in Blättchen aus. Bei weiterem Eindampfen und Entfernen der Zwischenfraktionen wurde schließlich ein in der Wärme sehr leicht lösliches Salz erhalten, welches durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt werden konnte und bei der Zersetzung reine α-Hemellithylsäure von Jacobsen lieferte.

Paraxylylsäure.

Die Säure wurde beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in kurzen Prismen erhalten vom Schmelzpunkt 163 bis 165°. Die Salze wurden mit denen einer aus Äthylxylol dargestellten Paraxylylsäure[1]) verglichen und zeigten sich vollständig identisch.

0,1646 g Substanz: 0,4335 g CO_2, 0,0985 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 72,00, H 6,67.
Gef. „ 71,83, „ 6,66.

Zur weiteren Bestätigung der Konstitution der Paraxylylsäure wurde eine Probe der aus Äthylxylol dargestellten Säure mit Permanganat bei Wasserbadtemperatur oxydiert, wobei Trimellithsäure erhalten wurde.

α-Hemellithylsäure.

Zur vollständigen Reinigung des in Wasser leicht löslichen hemellithylsauren Baryums wurde dasselbe in wenig Wasser gelöst, mit absolutem Alkohol versetzt und letzterer abdestilliert. Wiederholt man den Zusatz von Alkohol und das Abdestillieren desselben mehrmals, so erstarrt die Flüssigkeit schließlich zu einem Brei von nadelförmigen Kristallen. Diese lieferten die Hemellithylsäure in reinem Zustande. Die Säure kristallisiert aus konzentriertem Alkohol in glänzenden Prismen, die in heißem Wasser schwer, wenn auch etwas leichter löslich

[1]) Ber. 31, 2078.

sind als Paraxylylsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 144⁰ (Jacobsen[1]) 144⁰). Das Mengenverhältnis zwischen Paraxylylsäure und Hemellithylsäure war ungefähr 1:2. Die Analyse ergab stimmende Zahlen.

0,1551 g Substanz: 0,4077 g CO_2, 0,0939 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2$.	Ber. C 72,00,	H 6,67.
	Gef. „ 71,69,	„ 6,73.

Da Jacobsen die Salze nur oberflächlich beschrieben hat, sei hier noch einiges zur Charakterisierung derselben erwähnt. Sie wurden dargestellt durch Vermischen des neutralen Ammoniumsalzes mit den betreffenden Metallsalzen und Einkochen. Calciumsalz: leicht lösliche Nadeln; Baryumsalz fällt aus konzentrierter wässeriger Lösung in Form feiner Nadeln aus, wenn man Alkohol zusetzt; Silbersalz bildet haarfeine Nadeln, die in heißem Wasser löslich sind; Kupfersalz: unlösliches, weißes Pulver; Bleisalz: amorph, in der Hitze leicht löslich.

Hemimellithsäure.

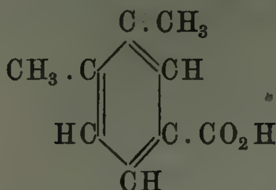
Die α-Hemellithylsäure ist unseres Wissens noch nicht zur Hemimellithsäure oxydiert worden, dies geschieht aber leicht durch alkalisches Permanganat bei Wasserbadtemperatur. Dabei bildet sich zuerst eine schwer lösliche, aus Wasser in Nadeln kristallisierende Säure, die wahrscheinlich eine Dicarbonsäure ist. Dies gibt ein Mittel an die Hand, um zu sehen, ob die Reaktion beendet ist, da die Hemimellithsäure sehr leicht löslich ist. Als die Abscheidung der schwer löslichen Säure nach 9 Stunden nicht mehr beobachtet wurde, extrahierte man in üblicher Weise mit Äther und benutzte zur Reinigung die ausgezeichnete, von Graebe[2]) angegebene Methode der Fällung des sauren Kaliumsalzes mit Chlorkalium. Die daraus abgeschiedene Säure kristallisierte aus Wasser in großen Tafeln, welche Kristallwasser enthalten. Dieselben schmelzen nach dem Trocknen bei 105⁰ ungefähr bei 191⁰ unter Gasentwickelung. Nach längerem Erhitzen im Nitrobenzolbad wurde der Schmelzpunkt 194 bis 196⁰ gefunden, entsprechend den Angaben von Graebe.

Zur Ergänzung der Angaben in der Literatur sei über die Salze noch folgendes erwähnt. Die sauren Salze, welche beim Vermischen der freien Säurelösung mit Ammoniumchlorid, Chlorcalcium, Chlorbaryum, Magnesiumsulfat, Silbernitrat entstehen, sind schön kristallisierte, schwer lösliche Verbindungen, namentlich das Calciumsalz. Von den neutralen Salzen bildet das Calciumsalz beim Vermischen des Ammoniumsalzes mit Chlorcalcium beim Eindampfen eine kleistrige, aus haarfeinen Nadeln bestehende Masse, das Kupfersalz zu Büscheln vereinigte Nadeln.

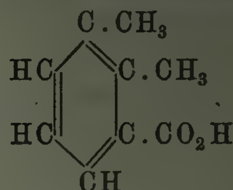
---

[1]) Ber. 19, 2518. — [2]) Lieb. Ann. 290, 217.

Aus den Formeln der Paraxylyl- und der α-Hemellithylsäure,



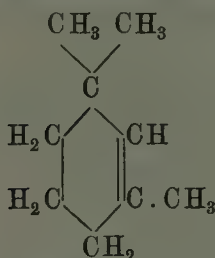
Paraxylylsäure



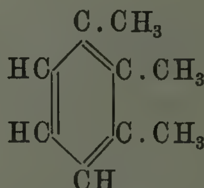
α-Hemellithylsäure

ergibt sich die Konstitution der zugehörigen Alkohole und damit auch die eingangs aufgestellten Formeln für die beiden Tetrabromide, aus welchen der kristallisierte Teil des ursprünglichen Einwirkungsproduktes von Brom auf Isogeraniolen besteht.

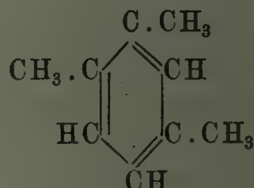
Die Umformung, welche das Isogeraniolen bei der erschöpfenden Bromierung erleidet, wird also durch folgende Formeln der zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe ausgedrückt:



Isogeraniolen



Hemellithol



Pseudocumol

Es geht daraus hervor, daß das eine Methyl der *gem*-Dimethylgruppe im Isogeraniolen in eine von den beiden möglichen Orthostellungen wandert, um einmal Hemellithol, das andere Mal Pseudocumol zu bilden. In bezug auf die Bildung des Pseudocumols könnte man auch annehmen, daß die eine Methylgruppe in die Parastellung wandert; da diese Möglichkeit aber beim Hemellithol ausgeschlossen ist, erscheint es wahrscheinlicher, daß die Wanderung immer nur nach der Orthostellung hin erfolgt.

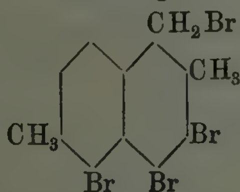
II. Umwandlung des Jonens in Trimethylnaphtalin.

Zu den folgenden Versuchen diente sowohl ein Jonen, welches aus dem käuflichen Gemisch von α- und β-Jonon dargestellt war, als auch zwei Proben von Jonen, welche von sorgfältig gereinigtem α-Jonon und β-Jonon herstammten. Ein Unterschied im Verhalten konnte nicht beobachtet werden, woraus man den Schluß ziehen kann, daß aus den beiden Modifikationen des Jonons dasselbe Jonen gebildet wird. Ganz einheitlich scheint das Jonen übrigens nicht zu sein, da es immer weniger Bromwasserstoff aufnimmt, als einem Molekül entspricht; z. B. nahmen 20 g Jonen 5,4 g Bromwasserstoff auf anstatt 9,4 g. Ein anderes Mal addierten 65 g Jonen 17 g Bromwasserstoff anstatt 30,6 g.

65 g Jonen wurden unter Eiskühlung mit dem sechsfachen Gewicht Eisessig-Bromwasserstoff versetzt und unter wiederholtem Schütteln drei Tage stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde darauf auf Eis gegossen und das Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Waschen und Trocknen wurde der Äther vollständig, schließlich im Vakuum, bis zur Gewichtskonstanz entfernt, und das zurückbleibende gelbe Öl im Kältegemisch mit der 10fachen Menge trockenen Broms tropfenweise versetzt. Als die sofort eintretende Bromwasserstoffentwickelung nachgelassen hatte, wurden 6,5 g Jod hinzugefügt und 5 Tage im zerstreuten Licht stehen gelassen. Der nach dieser Zeit entstandene Kristallbrei wurde darauf ebenso behandelt, wie oben beim Isogeraniolen angegeben ist. Es wurden 140 g kristallisierter, in Äther schwer löslicher Substanz erhalten; für $C_{13}H_{10}Br_4$ berechnet sich eine Ausbeute von 183,5 g, also 76,3 Proz. von der Theorie. Diese Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die ungefähr auf die Formel $C_{13}H_{10}Br_4$ stimmten, sie ist indessen nicht einheitlich und liefert bei der Behandlung mit essigsaurem Silber nur ungefähr 50 Proz. einer kristallisierten Verbindung. Ob dieser Umstand mit der nicht einheitlichen Natur des Jonens zusammenhängt, muß ebenfalls dahingestellt bleiben. Das Rohprodukt kristallisiert aus heißem Xylol in flachen Prismen, die bei 217 bis 220° schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Nitrobenzol, Chinolin und heißem Xylol, sehr schwer löslich sind.

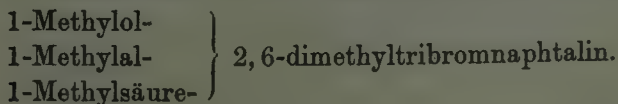
Was die Konstitution der zu beschreibenden Verbindungen betrifft, so hat die Untersuchung ergeben, daß sie sich von einem 1, 2, 6-Trimethylnaphtalin ableiten, welches in der 1-Methylgruppe einmal und im Naphtalinkern dreimal bromiert ist. Da die Stellung dieser drei letzteren Bromatome nicht bestimmt worden ist, so soll sie so angenommen werden, wie es am wahrscheinlichsten ist.

Die ursprüngliche Verbindung, welche übrigens nicht isoliert worden ist, hat demnach die Zusammensetzung:



1-Brommethyl-2, 6-dimethyl-tribromnaphtalin

Die davon abgeleiteten Verbindungen sind daher zu benennen:


1-Methylol-
1-Methylal-
1-Methylsäure-
} 2, 6-dimethyltribromnaphtalin.

Acetat des 1-Methylol-2, 6-dimethyltribromnaphtalins.

40 g von dem kristallisierten Rohprodukt wurden mit 40 g Nitrobenzol, 200 g Eisessig und 27 g Silberacetat $^1/_2$ Stunde lang gekocht,

hierauf das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert, das zurückbleibende Gemisch von Bromsilber und organischer Substanz mit Alkohol gewaschen, getrocknet und mit Chloroform im Soxhletapparat extrahiert. Die konzentrierte Chloroformlösung lieferte auf Zusatz von Alkohol die Substanz im reinen Zustande als lange verfilzte Nadeln. Die Ausbeute beträgt 23 g, der Verlust rührt her von der Bildung einer harzigen, in Alkohol löslichen Substanz, welche durch das Waschen des Rohproduktes mit Alkohol vollständig entfernt werden kann. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{13}H_{10}Br_3O . COCH_3 = C_{15}H_{13}Br_3O_2$.

0,2370 g Substanz: 0,3331 g CO_2, 0,0652 g H_2O,
0,1891 g „ 0,2302 g AgBr.

$C_{15}H_{13}Br_3O_2$. Ber. C 38,71, H 2,80, Br 51,61.
Gef. „ 38,43, „ 3,06, „ 51,80.

Der Schmelzpunkt liegt bei 181 bis 183°. Was das Verhalten des Acetats gegenüber Lösungsmitteln betrifft, so gleicht es ganz dem der übrigen Derivate, mit Ausnahme der Säure, welche einige Abweichungen zeigt.

Diese Körper sind alle in Äther und Alkohol sehr schwer, leichter in Chloroform und Benzolkohlenwasserstoffen und leicht in Nitrobenzol und Chinolin löslich. Das Acetat bildete den Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Verbindungen, weniger geeignet ist hierfür der Äthyläther, welcher deshalb auch nur kurz beschrieben werden soll.

Äthyläther des 1-Methylol-2, 6-dimethyltribromnaphtalins.

10 g Bromierungsprodukt wurden in 10 g Chinolin gelöst, mit einer Auflösung von 10 g Natrium in 150 g Alkohol vermischt und $1^1/_2$ Stunden gekocht. Beim Zusatz von Wasser und Schwefelsäure schied sich der Äthyläther in verfilzten Nadeln ab, welche durch Umkristallisieren aus Essigester gereinigt und von dem harzigen Nebenprodukt befreit wurden. Die Ausbeute betrug wie beim Acetat circa 50 Proz. Der Schmelzpunkt wurde bei 141 bis 142° beobachtet. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{13}H_{10}Br_3O . C_2H_5 = C_{15}H_{15}Br_3O$.

0,2483 g Substanz: 0,3642 g CO_2, 0,0782 g H_2O.
0,1771 g „ 0,2216 g AgBr.

$C_{15}H_{15}Br_3O$. Ber. C 39,91, H 3,33, Br 53,22.
Gef. „ 40,00, „ 3,50, „ 53,25.

Der Äthyläther kristallisiert aus Essigester in derben Spießen.

1-Methylol-2, 6-dimethyltribromnaphtalin (Alkohol).

50 g Acetat wurden mit 100 g Chinolin übergossen und 67 g methylalkoholisches Kali 1 : 2 zugegeben, worauf sich in kurzer Zeit unter ganz geringem Erwärmen alles löst. Gleich darauf scheidet sich der Alkohol als Kristallpulver wieder ab. Die Isolierung erfolgte durch Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure, Waschen und Trocknen.

Zur Analyse wurde die Substanz in warmem Chloroform gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. Man erhält sie so in konzentrisch gruppierten Nädelchen vom Schmelzpunkt 230 bis 231°. Die Analyse stimmt mit der Formel $C_{13}H_{10}Br_3 . OH = C_{13}H_{11}Br_3O$.

0,1945 g Substanz: 0,2616 g CO_2, 0,0495 g H_2O.
0,1733 g „ 0,2316 g AgBr.

$C_{13}H_{11}Br_3O$. Ber. C 36,88, H 2,60, Br 56,74.
Gef. „ 36,58, „ 2,83, „ 56,87.

Der Alkohol zeigt eine merkwürdige Beständigkeit gegenüber Salpetersäure. Während nämlich das Acetat, der Äthyläther und der im folgenden beschriebene Aldehyd durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart von Nitrobenzol in die Säure verwandelt werden, erleidet der Alkohol unter diesen Umständen gar keine Veränderung. Chromsäure greift ihn dagegen schon in der Kälte an und verwandelt ihn in das

1-Methylal-2,6-dimethyltribromnaphtalin (Aldehyd).

20 g vom Alkohol wurden in 200 g Xylol heiß gelöst, 400 g Eisessig zugesetzt und durch möglichst rasche Abkühlung die Abscheidung der Substanz in ganz feinen Nadeln bewirkt. Zu dieser Mischung wurde tropfenweise eine Lösung von 5 g Chromsäure in möglichst wenig Wasser und 80 g Eisessig zugegeben. Es bildet sich sofort eine braune, flockige Chromsäureverbindung, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade sich wieder löst, während die Farbe der Flüssigkeit in Grün übergeht. Die Lösung wurde darauf durch Wasserdampf vom Xylol befreit und der in Kristallen ausgeschiedene Aldehyd abfiltriert. Zur Analyse wurde die Substanz aus Benzol umkristallisiert, woraus sie sich in Nadeln abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 200 bis 204°.

0,1680 g Substanz: 0,2305 g CO_2, 0,0350 g H_2O.
0,2090 g „ 0,2790 g AgBr.

$C_{13}H_9Br_3O$. Ber. C 37,05, H 2,14, Br 57,00.
Gef. „ 37,42, „ 2,31, „ 56,81.

2,6-Dimethyltribromnaphtalin-1-methylsäure.
(Tribromdimethyl-α-naphtoesäure.)

25 g roher Aldehyd wurden mit 50 g Nitrobenzol übergossen, 375 g verdünnte Salpetersäure 1 : 4 zugegeben und am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht. Zuerst war der Aldehyd ganz im Nitrobenzol gelöst, aber schon nach 10 Minuten begann die Abscheidung von Kristallbrocken der Säure, welche in der angegebenen Zeit beendet war. Nach dem Erkalten wurde die wässerige Flüssigkeit entfernt, das Nitrobenzol mit Wasserdampf größtenteils übergetrieben und der zurückbleibende Kristallkuchen durch Kochen mit stark verdünnter Sodalösung in einer Schale zur Lösung gebracht. Nach dem Abfiltrieren von einem gelben Pulver

wurde die Säure gefällt und durch Behandlung mit Salzsäure und Zinn in alkoholischer Lösung von Nitrosubstanzen befreit. Man erhält so eine farblose, alkoholische Lösung, aus der man durch Einleiten von Wasserdampf die Säure gut kristallisiert erhält. Die Ausbeute betrug 19 g aus 25 g rohem Aldehyd. Zur Reinigung wurde die Säure aus absolutem Alkohol umkristallisiert, woraus sie sich in warzenförmigen Kristallaggregaten abscheidet. In Nadeln erhält man sie beim Abdampfen einer mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung, als amorphe, kleistrige Masse beim Ausfällen aus einer Salzlösung. Der Schmelzpunkt liegt bei 244 bis 245,5°. Die Säure ist in heißem Alkohol leicht löslich, ebenso in Äther und Essigester, schwieriger dagegen in Chloroform und Benzol. Die Analyse gab ungefähr stimmende Zahlen auf die Formel $C_{13}H_9Br_3O_2$.

0,2365 g Substanz: 0,3048 g CO_2, 0,0434 g H_2O.
0,1918 g „ 0,2474 g AgBr.

$C_{13}H_9Br_3O_2$.	Ber.	C 35,70,	H 2,06,	Br 54,92.
	Gef.	„ 35,15,	„ 2,04,	„ 54,89.

Da die Zahlen nicht sehr gut stimmten, wurde ein Äthyläther dargestellt, welcher bei der Analyse gute Resultate lieferte. Die Säure wurde mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chloroform übergossen und mit einem kleinen Überschuß von Fünffachchlorphosphor im Wasserbade erwärmt. Nach eingetretener Lösung wurde Alkohol zugegeben und derselbe samt dem Chloroform durch Dampf entfernt. Die erhaltenen Nadeln des Äthyläthers wurden in Alkohol gelöst und noch einmal mit Dampf ausgefällt. Schmelzpunkt bei 138 bis 142°.

0,1756 g Substanz: 0,2500 g CO_2, 0,0460 g H_2O.
0,1984 g „ 0,2407 g AgBr.

$C_{15}H_{13}Br_3O_2$.	Ber.	C 38,71,	H 2,80,	Br 51,61.
	Gef.	„ 38,83,	„ 2,91,	„ 51,63.

Auffallend ist, daß der Äther durch alkoholisches Kali außerordentlich schwer verseifbar ist.

Da die weitere Oxydation dieser Säure nicht glatte Resultate lieferte, wurde sie zunächst entbromt und zwar mit Natriumamalgam.

2,6-Dimethylnaphtalin-1-methylsäure.
(Dimethyl-α-naphtoesäure.)

47 g der gebromten Säure wurden in einer Lösung von 16 g Soda in $2^1/_2$ l Wasser gelöst und mit 3 proz. Natriumamalgam unter Umrühren mit der Turbine versetzt. Im Anfang scheidet sich das Natriumsalz als voluminöse Masse aus, welche allmählich wieder in Lösung geht. Die Reduktion erforderte 4 Tage, verbraucht wurden 1800 g Amalgam.

Die filtrierte Flüssigkeit wurde angesäuert und ausgeäthert, die Säure durch Umkristallisieren aus heißem Benzol gereinigt. Die Ausbeute betrug 17 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 168 bis 171°. Die

Säure ist in Wasser und Ligroin sehr schwer löslich und wird aus der Lösung eines Salzes als schnell in Nadeln kristallisierendes Öl gefällt. Sie ist in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich und wird am besten aus heißem Benzol umkristallisiert, aus dem sie sich in flachen Prismen abscheidet.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}(CH_3)_2H_5 . CO_2H = C_{13}H_{12}O_2$.

0,2448 g Substanz: 0,6987 g CO_2, 0,1324 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_2$. Ber. C 78,00, H 6,00.
Gef. „ 77,84, „ 6,01.

Titration: 0,1687 g Substanz brauchten bei der Titration in alkoholischer Lösung 8,4 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge. Berechnet für die einbasische Säure $C_{13}H_{12}O_2$ 8,44 ccm.

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes gab folgende Reaktionen: Mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, der sich in heißem Wasser auflöst; mit Chlorbaryum beim Eindampfen ein leicht lösliches, in Nädelchen kristallisierendes Salz; ebenso mit Magnesiumsulfat. Chlorkalium gibt beim Erwärmen sehr schwer lösliche, lange Nadeln (charakteristisch); Cadmiumsulfat und Bleinitrat geben in der Wärme sehr schwer lösliche Nädelchen.

Da von Säuren der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_2$ nur eine Naphtylpropionsäure und eine Äthylnaphtoesäure bekannt sind, deren Eigenschaften von denen der vorliegenden abweichen, mußten besondere Versuche zur Ermittelung der Konstitution derselben angestellt werden.

2, 6-Dimethylnaphtalin.

Erhitzt man die Säure mit Kalk, so bekommt man einen sehr flüchtigen, nach Naphtalin riechenden und in Blättchen kristallisierenden Kohlenwasserstoff. Dieser Geruch nach Naphtalin rührt offenbar von einer weitergehenden Zersetzung her, da bei der Abspaltung von Kohlensäure, welche, wie bei der α-Naphtoesäure, schon beim $2^1/_2$ stündigen Erhitzen mit Salzsäure 1 : 1 auf 200° vor sich geht, ein Produkt erhalten wird, welches gar nicht nach Naphtalin, sondern nach Orangenblüten riecht.

Dieser so erhaltene Kohlenwasserstoff wurde durch Übertreiben mit Wasserdampf und Umkristallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt. Er bildet große Blätter, welche den auffallend hohen Schmelzpunkt 110 bis 111° besitzen, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig sind, ohne zu schmelzen, und schwach nach Orangenblüten riechen. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{12}H_{12}$.

0,1429 g Substanz: 0,4853 g CO_2, 0,0968 g H_2O.

$C_{12}H_{12}$. Ber. C 92,31, H 7,69.
Gef. „ 92,62, „ 7,53.

Der hohe Schmelzpunkt steht mit der angenommenen Stellung der Methylgruppen (2, 6) in Einklang, da diese eine Art von Parastellung

ist. Das Pikrat bildet, aus Alkohol umkristallisiert, orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 142 bis 143°. Der Kohlenwasserstoff ist in den verschiedenen Lösungsmitteln verhältnismäßig schwer löslich. Bisher gelang es nicht, daraus eine Methylnaphtoesäure darzustellen. Da Ciamician[1]) angibt, er habe durch Behandlung von β-Methylnaphtalin mit starker Salpetersäure β-Naphtoesäure erhalten, wurde der Kohlenwasserstoff mit diesem Reagens erhitzt. Es bildete sich allerdings in ganz kurzer Zeit ein farbloser, aus Alkohol in Nadeln kristallisierender, bei circa 178° schmelzender Körper, der sich aber als ein Nitroprodukt erwies. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure verschwinden diese Kristalle wieder, es entsteht dabei aber auch keine Säure, sondern eine in Soda unlösliche, harzartige Substanz. Die Richtigkeit der Angabe von Ciamician, der die Säure weder analysiert noch untersucht hat, muß daher in Zweifel gezogen werden.

2,6-Dimethyl-α-naphtochinon.

10 g Dimethylnaphtoesäure wurden in 100 g Eisessig bei circa 60° gelöst und ohne weiteres Erwärmen binnen einer halben Stunde 40 g festes Natriumdichromat eingetragen. Jeder Zusatz bewirkte eine verhältnismäßig schwache Kohlensäureentwickelung, die auf dem Wasserbade stärker wurde. Nach 1½stündigem Erwärmen wurde das gebildete Chinon durch Wasserzusatz gefällt, abfiltriert und mit Wasserdampf übergetrieben. Die Ausbeute an reinem Chinon betrug 2,3 g. Zur Analyse wurde die Substanz aus warmem Essigester umkristallisiert, woraus sie sich in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 137 bis 138° abscheidet. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{12}H_{10}O_2$.

0,2070 g Substanz: 0,5873 g CO_2, 0,1002 g H_2O.

$C_{12}H_{10}O_2$. Ber. C 77,42, H 5,38.
Gef. „ 77,38, „ 5,38.

Da das Chinon mit Wasserdampf flüchtig ist und dabei einen chinonartigen Geruch verbreitet, ist es unzweifelhaft ein α-Chinon.

Merkwürdig ist die Leichtigkeit, mit der die Carboxylgruppe eliminiert wird, was übrigens auch beim Erhitzen der Säure mit Salpetersäure und Schwefelsäure beobachtet wurde. Es erscheint nicht unwahrscheinlich, daß dieser Umstand auf der Stellung der Carboxylgruppe zwischen zwei Kohlenstoffseitenketten beruht, und es wäre nicht uninteressant zu untersuchen, ob die β-Hemellithylsäure Jacobsens, in der die Säuregruppe sich zwischen zwei Methylgruppen befindet, ebenfalls diese Eigenschaft besitzt. Die Schwierigkeit der Beschaffung dieser von Jacobsen auch nur sehr flüchtig beschriebenen Säure hat die Anstellung des Versuches verhindert, es wäre dies sonst eine willkommene Bestätigung der Annahme gewesen, daß die eine Methylgruppe in die Orthostellung wandert.

---

[1]) Ber. **11**, 272.

Oxydation des Chinons zu Trimellithsäure.

1,6 g reines Chinon wurden mit einer Lösung von 10,9 g Permanganat in 270 g Wasser am Rückflußkühler bis zur Entfärbung gekocht, was nach $3^1/_2$ Stunden eintrat. Das Filtrat vom Braunstein wurde nach dem Einengen und Ansäuern mit Äther extrahiert und die erhaltene rohe Säure aus konzentrierter Lösung mit Salzsäure gefällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser wurde die Säure in mikroskopischen, verwachsenen Prismen vom Schmelzpunkt 224 bis 225° erhalten, während sie zuerst bei 217 bis 219° schmolz. Baeyer hat den Schmelzpunkt bei 216° angegeben, während es Ekstrand[1]) durch häufiges Umkristallisieren gelang, den Schmelzpunkt bis auf 228° hinaufzutreiben. Eine Vergleichung der Salze mit denen der Trimellithsäure aus Äthylxylol bestätigte übrigens die Identität beider Säuren vollkommen. Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes wurde mit Metallsalzen versetzt und eingekocht, wo es nötig war; Chlorbaryum: schwer lösliche, aus Nädelchen bestehende Warzen; Chlorcalcium: schwer lösliche, büschelförmig verwachsene Nadeln (charakteristisch); Silbernitrat und Bleinitrat: unlösliche Pulver. Die Analyse der Säure stimmte auf die Formel der Trimellithsäure:

0,2018 g Substanz: 0,3804 g CO_2, 0,0515 g H_2O.

$C_9H_6O_6$.	Ber. C 51,43,	H 2,86.
	Gef. „ 51,41,	„ 2,84.

Titration: 0,0955 g Substanz brauchten zur Neutralisation 13,6 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge. Berechnet für eine dreibasische Säure von der Formel $C_9H_6O_6$: 13,64 ccm.

1-Methylol-2,6-dimethylnaphtalin.
(Alkohol des Trimethylnaphtalins.)

50 g vom gebromten Acetat wurden mit je 500 g Äther und absolutem Alkohol übergossen, 1 kg 3 proz. Natriumamalgam zugegeben und unter zeitweiligem Abkühlen geschüttelt. Nach zweistündigem Schütteln war alles gelöst. Nun wurde die Flasche an der Turbine so lange gedreht, bis eine Probe auf Wasserzusatz eine in Äther leicht lösliche Substanz ausschied. Hierauf wurde die ganze Menge isoliert, auf Zusatz von Alkohol an der Turbine von neuem mit Amalgam behandelt, und dies Verfahren so lange wiederholt, bis das Produkt bromfrei war, was nach Verbrauch von $2^1/_2$ kg Amalgam und Ablauf von 4 Tagen eintrat.

Das Produkt erstarrte nach dem Entfernen des Äthers vollständig kristallinisch, die Ausbeute war quantitativ. Der Alkohol ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln reichlich löslich, mit Ausnahme von kaltem

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 43, 427.

Benzol und Ligroin. Beim Verdunsten einer mit Ligroin versetzten ätherischen Lösung scheidet sich der Körper in langen Nadeln ab, die auffallenderweise keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Die ursprüngliche Substanz schmolz zwischen 80 und 90°, die im Trockenschrank auf 110 bis 115° erhitzte bei 76 bis 79°. Wahrscheinlich ist ein Gehalt der Kristalle an einem Lösungsmittel an diesem Umstand schuld so daß der zuletzt angegebene Schmelzpunkt als der wahre zu betrachten wäre. Die Analyse der erhitzten Substanz stimmte auf die Formel $C_{13}H_{14}O$.

0,2006 g Substanz: 0,6160 g CO_2, 0,1361 g H_2O.

$C_{13}H_{14}O$. Ber. C 83,87, H 7,53.
Gef. „ 83,75, „ 7,54.

Das Pikrat bildet orangegelbe Nadeln, die in Benzol schwer löslich sind und unscharf bei 83° schmelzen. Die Oxydation des Alkohols, zuerst in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromsäure und dann mit Permanganat in alkoholischer Lösung, führte zu der oben beschriebenen Dimethyl-α-naphtoesäure vom Schmelzpunkt 169 bis 171°.

1-Brommethyl-2, 6-dimethylnaphtalin.
(Bromid des Alkohols.)

5 g Alkohol wurden mit 50 g destillierter, wässeriger Bromwasserstoffsäure 1/2 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten erstarrte das oben aufschwimmende Öl vollständig kristallinisch und wurde durch Umkristallisieren aus einer Mischung von Benzol und Ligroin gereinigt. Das so erhaltene Bromid bildet Blätter vom Schmelzpunkt 107 bis 108,5°. Die Substanz ist in kaltem Alkohol und in Ligroin schwer, sonst leicht löslich.

1, 2, 6-Trimethylnaphtalin.

5 g Bromid wurden mit 50 g absolutem Alkohol übergossen und unter Eiskühlung mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure unter Umrühren mittelst der Turbine 24 Stunden behandelt. Das Produkt wurde durch Zusatz von Wasser und Aufnehmen in Äther isoliert und darauf mit Wasserdampf übergetrieben. Es blieben etwa 0,2 g eines hoch schmelzenden Kristallpulvers zurück, welches wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt ist. Der Kohlenwasserstoff wurde darauf im Vakuum destilliert und 2,3 g eines bei 154 bis 156° unter 15 mm Druck siedenden Öles erhalten, welches denselben Geruch nach Orangenblüten besitzt wie das Dimethylnaphtalin. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_5(CH_3)_3$:

0,1871 g Substanz: 0,6277 g CO_2, 0,1382 g H_2O.

$C_{13}H_{14}$. Ber. C 91,76, H 8,24.
Gef. „ 91,50, „ 8,21.

Das Pikrat kristallisiert aus Alkohol in orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 122 bis 123°. Mit Brom versetzt, gibt der Kohlenwasserstoff leicht ein kristallisiertes Substitutionsprodukt, welches nicht auf Silberacetat einwirkt, im übrigen aber nicht weiter untersucht wurde. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wurde nur ein Harz, aber keine Säure erhalten, Schwefelsäure gab eine Sulfonsäure, heiße Permanganatlösung lieferte nicht, wie man hätte erwarten können, Prehnitsäure, sondern eine Säure, welche roh bei 220° schmolz und wahrscheinlich Trimellithsäure ist. Alle Versuche, Brom in die Seitenkette einzuführen, waren vergeblich; im Sonnenlicht entstand das oben angeführte Kernsubstitutionsprodukt, bei 230° verharzte der Kohlenwasserstoff größtenteils schon bei Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom, die daneben gebildete kleine Menge von Kristallen reagierte nicht auf Silberacetat. Eine Methode, Dimethyl- und Trimethylnaphtalin in Seitenkettenderivate des Naphtalins überzuführen, bleibt daher noch aufzufinden.

---

245. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

Fünfundzwanzigste vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 32, 3619 [1899].)

Über ε-Lactone.

Da der Satz, daß aliphatische Oxysäuren nur dann ein Lacton geben, wenn die Oxygruppe in der γ- oder δ-Stellung befindlich ist, bis vor kurzem für allgemein gültig gehalten und vielfach zur Konstitutionsbestimmung von Oxysäuren benutzt wurde, haben alle Ausnahmen von dieser Regel eine besondere Wichtigkeit.

Die erste, mit Sicherheit festgestellte Ausnahme bildet die vor einem Jahre von Villiger und mir[1]) beschriebene β-Lactonsäure der *gem*-Dimethyläpfelsäure. Dieses β-Lacton bildet sich, wenn man Brom-*gem*-dimethylbernsteinsäure mit Silberoxyd behandelt und kann leicht durch Alkalien in die *gem*-Dimethyläpfelsäure verwandelt werden. Da die umgekehrte Reaktion — die Rückbildung des Lactons aus der Oxysäure — aber nicht gelang, so ist dieses β-Lacton kein vollkommenes Analogon für die γ- und δ-Lactone.

Ferner hat Eugen Oehler[2]) schon vor drei Jahren in der vierzehnten Mitteilung über Ortsbestimmungen in der Terpenreihe die Existenz eines ε-Lactons wahrscheinlich gemacht, indem er beobachtete, daß bei der Destillation einer ε-Oxysäure Wasser abgespalten und ein Öl gebildet wird, welches sich wie ein Lacton verhielt. Da Herr Oehler durch äußere

---

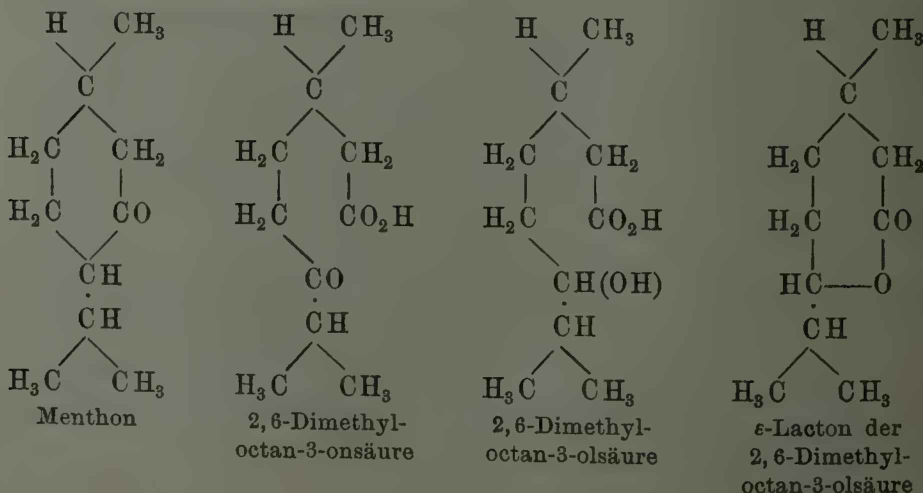
[1]) Ber. 30, 1954. — [2]) Ber. 29, 27.

Verhältnisse verhindert war, die Untersuchung weiter fortzusetzen, hat Herr Otto Seuffert dies übernommen und im folgenden nachgewiesen, daß in der Substanz von Oehler wirklich ein ε-Lacton vorliegt, welches alle Eigenschaften eines γ- oder δ-Lactons besitzt. Die obige Regel muß daher eine Erweiterung in dem Sinne erfahren, daß unter Umständen auch ε-Oxysäuren wahre Lactone geben können, während von β-Oxysäuren Lactone existieren, die bisher nicht durch Wasserabspaltung aus den Oxysäuren regeneriert werden konnten.

Otto Seuffert:
Über das ε-Lacton der 2,6-Dimethyloctan-3-olsäure.

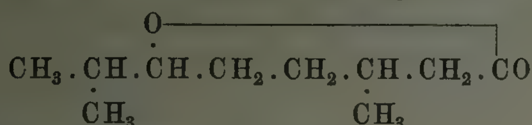
Oehler hat die durch Oxydationssprengung des Menthons erhaltene Ketonsäure durch Reduktion in eine Alkoholsäure verwandelt, welche beim Erhitzen Wasser verlor, unter Bildung einer lactonähnlichen Substanz, die er aber nicht näher untersucht hat. Seine Vermutung, daß in diesem Körper ein ε-Lacton vorliegt, ist durch die folgende Untersuchung bestätigt worden. Es hat sich dabei aber auch herausgestellt, daß sowohl die Alkoholsäure als auch das Lacton in zwei geometrisch isomeren Formen existieren, welche durch Oxydation in ein und dieselbe, und zwar in die ursprüngliche, Ketonsäure zurückgeführt werden können. Da die Ketonsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und optisch-aktiv ist, und da ferner durch Reduktion der Ketonsäure ein zweites asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, kann das Auftreten der Alkoholsäure in zwei geometrisch verschiedenen Formen nicht auffallen. Zahlreiche Beispiele für ein solches Verhalten sind bekannt. Dagegen ist bemerkenswert, daß beide Formen der Alkoholsäure ein Lacton bilden, wobei allerdings dahingestellt bleiben muß, ob dies mit gleicher Leichtigkeit geschieht.

In der folgenden Tabelle sind die Formeln der in Betracht kommenden Verbindungen zusammengestellt:



Menthon — 2,6-Dimethyl-octan-3-onsäure — 2,6-Dimethyl-octan-3-olsäure — ε-Lacton der 2,6-Dimethyl-octan-3-olsäure

Das Lacton kann auch folgendermaßen geschrieben



und nach der Genfer Nomenklatur als

2,6-Dimethyloctansäure-3,8-olid

bezeichnet werden.

Experimentelles.

Die 2,6-Dimethyloctan-3-olsäure wurde genau nach den Angaben von A. Baeyer und E. Oehler dargestellt.

Bei der Destillation der gelb gefärbten ε-Oxysäure unter circa 20 mm Druck spaltete sich bei 130° lebhaft Wasser ab; von 133° an ging Flüssigkeit über, die Temperatur stieg langsam bis auf 155°, wo wieder eine lebhafte Wasserdampfentwickelung stattfand. Darauf sank die Temperatur wieder etwas und das Destillat ging wieder lebhafter über; dies wiederholte sich mehrmals, bis die Temperatur auf 175° gestiegen war, wo die Destillation abgebrochen wurde. Das klare, schwach gelblich gefärbte Destillat reagierte noch schwach sauer.

Um zu versuchen, ob durch wiederholte Destillation im Vakuum die demnach noch im Destillat vorhandene, unverändert gebliebene Oxysäure in das Lacton übergeführt werden könnte, wurde nochmals im Vakuum fraktioniert. Diesmal wurden zwei Fraktionen getrennt:

1. Fraktion von 133 bis 155°: reagierte nur noch schwach sauer, fast farblos, leicht flüssig.

2. Fraktion von 155 bis 175°: reagierte stark sauer, gelb gefärbt, ölig, löst sich in Sodalösung.

Es scheint also immer ein Teil der Oxysäure unverändert zu bleiben.

Die erste Fraktion wurde mit verdünnter überschüssiger Sodalösung tüchtig durchgeschüttelt, zweimal ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Das so gewonnene

ε-Lacton der 2,6-Dimethyloctan-3-olsäure

war ganz schwach gelb gefärbt, reagierte vollständig neutral und gab beim Schütteln mit verdünnter Sodalösung nichts mehr ab.

Beim Ansäuern der zum Ausschütteln der Fraktion 1 verwendeten Sodalösung fiel die Oxysäure ölig aus — sie wurde durch Ausäthern isoliert — circa 10 Proz. des Destillats 1.

Das ε-Lacton ging nunmehr unter circa 17 mm Druck bei 128 bis 130° vollständig einheitlich über, konnte aber selbst durch zweimalige Destillation unter vermindertem Druck nicht vollständig farblos erhalten werden.

Die Analyse der Flüssigkeit ergab:

0,1821 g Substanz: 0,4683 g CO_2, 0,1745 g H_2O.
0,2663 g „ 0,6850 g CO_2, 0,2605 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70,59, H 10,59.
Gef. „ 70,14, 70,15, „ 10,65, 10,87.

In eine Kältemischung gebracht, erstarrte das Lacton vollständig, um bei gewöhnlicher Temperatur zum größten Teil wieder zu schmelzen. Ein in die schmelzende Masse eingetauchtes Thermometer zeigte während des Schmelzprozesses + 8 bis + 10°.

Jedoch schmolz nicht alles wieder, und der nicht schmelzende Teil bildete beim Stehen über Nacht schöne, tafelförmige Kristalle, von denen das flüssige Lacton abgesaugt wurde. Die Kristalle schmolzen bei 47°. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade gaben sie eine wasserhelle Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder kristallinisch erstarrte.

Die Analyse ergab auch für sie die Formel des ε-Lactons:

0,1690 g Substanz: 0,4370 g CO_2, 0,1647 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70,59, H 10,59.
Gef. „ 70,53, „ 10,82.

Dieses hoch schmelzende Lacton war in Wasser und in verdünnter Sodalösung nicht löslich, seine Lösung in Alkohol zeigte sich beständig gegen Permanganat. Nachdem so die höher schmelzende Modifikation des Lactons isoliert war, verflüssigte sich das in Kältemischung zum Kristallisieren gebrachte Lacton bei gewöhnlicher Temperatur vollständig.

Es wurde von den Kristallnadeln, die sich in der Kälte gebildet hatten, eine Probe herausgenommen und als Flüssigkeit analysiert:

0,1500 g Substanz: 0,3873 g CO_2, 0,1403 g H_2O.
0,1735 g „ 0,4476 g CO_2, 0,1683 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70,59, H 10,59.
Gef. „ 70,51, 70,36, „ 10,39, 10,78.

Auch dieses niedrig schmelzende Lacton reagierte vollständig neutral, war in Wasser unlöslich, gegen Permanganat in alkoholischer Lösung beständig und löste sich nicht in kalter verdünnter Sodalösung[1]).

In heißer Natronlauge lösten sich beide Modifikationen auf, die hoch schmelzende jedoch bedeutend schwerer als die niedrig schmelzende.

Die beiden Modifikationen der 2, 6-Dimethyloctan-3-olsäure.

Das bei 47° schmelzende Lacton wurde durch längeres Kochen mit Natronlauge gelöst. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel die Oxysäure anfangs ölig aus. Sie wurde jedoch beim Abkühlen kristallinisch. In Äther aufgenommen, gab sie nach dem Verdampfen des Äthers schöne, weiße Nadeln. Dieselben wurden nochmals in Äther gelöst und etwas Ligroin, in welchem sie schwer löslich sind, zugesetzt; nach

[1]) Der Siedepunkt wurde unter 12 mm Druck bei 135° gefunden.

dem Verdunsten des Äthers erhielt man schöne Nädelchen vom Schmelzpunkt 65°. Dieselben wurden auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung der 2,6-Dimethyloctan-3-olsäure:

0,1422 g Substanz: 0,3315 g CO_2, 0,1386 g H_2O.
$C_{10}H_{20}O_3$. Ber. C 63,83, H 10,64.
Gef. „ 63,58, „ 10,83.

Diese kristallisierte Oxysäure reagiert sauer, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Sodalösung, woraus sie durch verdünnte Schwefelsäure wieder gefällt wird.

Ganz ebenso wurde aus der Lösung des niedrig schmelzenden Lactons in heißer Natronlauge die entsprechende Oxysäure abgeschieden und durch Ausäthern isoliert; diese Oxysäure konnte aber in der Kältemischung auch nicht durch Einbringen einer Spur der kristallisierten Oxysäure zum Erstarren gebracht werden.

Durch Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhielt man ein gut kristallisiertes Silbersalz.

Die Analyse des aus heißem Wasser umkristallisierten Silbersalzes stimmte auf die Formel, die auch Baeyer und Oehler bei der Analyse desselben Salzes gefunden hatten:

0,1312 g Substanz: 0,0477 g Ag.
$C_{10}H_{19}O_3Ag$. Ber. Ag 36,61. Gef. Ag 36,36.

Überführung der beiden Oxysäuren in die Ketonsäure und das Oxim derselben.

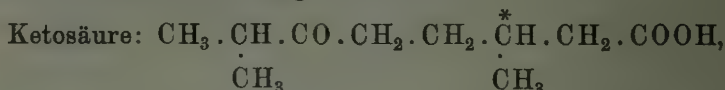
Die flüssige ε-Oxysäure wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Bichromat und Schwefelsäure nach Beckmann[1]) bei 60 bis 70° oxydiert, das überschüssige Bichromat mit Natriumbisulfit reduziert, ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb die Ketosäure, die durch Chromverbindungen noch grün gefärbt war. Zur Reinigung davon wurde sie in heißem Ammoniakwasser gelöst und von dem ausgeschiedenen Chromihydroxyd abfiltriert. Nach dem Ansäuern wurde die Ketosäure durch Ausäthern isoliert. Sie war schwach gelb gefärbt. Durch Lösen in Soda und Versetzen mit salzsaurem Hydroxylamin in überschüssiger Sodalösung wurde sie in das Oxim übergeführt. Nach 12stündigem Stehen wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die 2,6-Dimethyl-3-oximidosäure fiel aus und löste sich in der überschüssigen Schwefelsäure wieder auf; sie wurde durch Ausäthern isoliert und nach zweimaligem Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Wasser ihr Schmelzpunkt bei 97° bestimmt (Baeyer und Oehler: 103°, Mehrländer: 96,5°). Auch unter dem Mikroskop zeigten die Kristalle

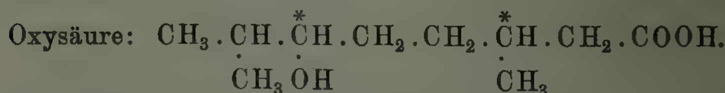
[1]) Lieb. Ann. **250**, 315.

dieselben Formen wie die direkt aus dem Menthon gewonnene Oximidosäure.

Die kristallisierte Oxysäure ergab, genau ebenso behandelt, dieselbe Oximidosäure, die unter dem Mikroskop und durch den Schmelzpunkt (96°) identifiziert wurde.

Die Isomerie der beiden Oxysäuren und demnach auch der beiden Lactone scheint also durch das Hinzukommen eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatomes bedingt zu sein:





Die Untersuchung auf optische Aktivität ergab jedoch keine Aufklärung hierüber.

Das Gemisch beider Lactone, wie es bei der Destillation (Siedepunkt 128 bis 130°, 17 mm Druck) erhalten worden war, ergab in einer Lösung von 2 g des Lactons in 4 g absolutem Äther eine Drehung von 6° 40′ nach links.

5,5 g des flüssigen Lactons (Schmelzpunkt 8 bis 10°), gelöst in 5,5 g absolutem Äther, ergaben im Mittel eine Drehung von $11^1/_2{}^0$ nach links.

0,5 g festes Lacton (Schmelzpunkt 47°), in 4 g absolutem Äther gelöst, ergaben eine Drehung von 1° 40′ nach links — alles im 10 cm-Rohr.

Zum Vergleich auf 10 proz. Lösung umgerechnet, dreht also im 10 cm-Rohr:

das Gemisch beider Lactone	um	2° 0′	nach links
„ bei 8 bis 10° schmelzende Lacton . .	„	2° 18′	„ „
„ bei 47° „ „ . .	„	1° 20′	„ „

---

255. Mit Otto Seuffert: Erschöpfende Bromierung des Menthons.

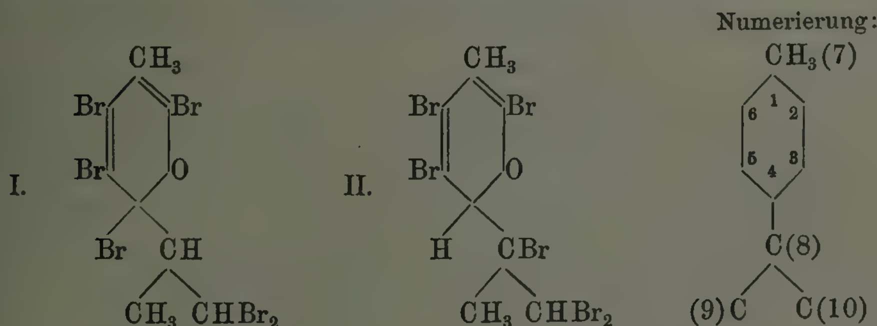
(München; Ber. 34, 40 [1901].)

Baeyer und Villiger haben gefunden, daß man sich in vielen Fällen der erschöpfenden Bromierung mit Vorteil zur Feststellung des einem Terpen zugrunde liegenden Kohlenstoffskelettes bedienen kann. So haben sie durch Reduktion des Bromierungsproduktes aus Limonen Paracymol[1]), aus Carvestren[1]) und Sylvestren[2]) Metacymol, aus Euterpen Dimethyläthylbenzol[3]), aus Isogeraniolen[4]) Hemellithol und Pseudocumol,

[1]) Ber. 31, 1401 [1898]. — [2]) Ber. 31, 2076 [1898]. — [3]) Ber. 31, 2076 [1898]. — [4]) Ber. 32, 2429 [1899].

aus Jonen[1]) endlich Trimethylnaphtalin dargestellt. Die Bromierungsprodukte wurden bei den eigentlichen Terpenen nicht untersucht, weil sie nicht kristallinisch waren, oder weil die Menge der erhaltenen Kristalle, wie z. B. beim Euterpen, nicht zur Untersuchung einlud. Dagegen fanden die in sehr reichlicher Menge sich bildenden kristallinischen Bromierungsprodukte des Isogeraniolens und Jonens eine eingehende Bearbeitung.

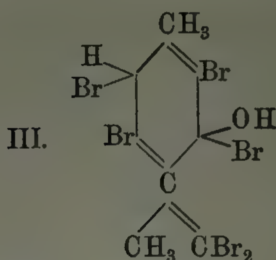
Der Vollständigkeit halber unterwarfen wir auch ein sauerstoffhaltiges Glied der Terpengruppe der erschöpfenden Bromierung und wählten dazu das Menthon, weil dasselbe besonders reichlich kristallisierte Bromierungsprodukte liefert. Als interessantestes Resultat der Untersuchung ist wohl zu bezeichnen, daß das Hauptprodukt bei der Behandlung mit Alkalien in glatter Weise ein gebromtes Dimethylcumaron gibt; daneben verdient aber auch das Bromierungsprodukt selbst, $C_{10}H_8Br_6O$, Beachtung, weil es zu der Klasse der von Zincke durch Bromierung von alkylierten Phenolen erhaltenen Pseudoketobromide gehört und in allen Punkten das Verhalten derselben zeigt. Zincke hat für diese Substanzen zwei Formeln aufgestellt[2]), welche, auf unseren Fall übertragen, sich folgendermaßen gestalten:



Zincke gibt der Formel II den Vorzug, obgleich man meinen sollte, daß ein solcher Körper sich spontan in ein Phenol umlagern müßte, und sucht diese Schwierigkeit durch die Annahme zu beseitigen, daß derartige Ketone unter Umständen beständig sind. Wir überlassen ihm die weitere Begründung seiner Ansicht, adoptieren im folgenden die Formel II, da wir nicht gesonnen sind, auf diesem Gebiete fortzuarbeiten, und bemerken nur, daß unsere Ausführungen sinngemäß geändert werden müßten, wenn sich durch Zinckes fernere Arbeiten herausstellen sollte, daß die Formel I die richtige ist. Aus demselben Grunde unterlassen wir es auch, an dieser Stelle auf etwaige andere Interpretationen einzugehen, wie z. B. auf die ebenfalls mögliche Annahme, daß dem Körper $C_{10}H_8Br_6O$ die Formel:

---

[1]) Ber. 32, 2429 [1899]. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 59, 239 [1899].

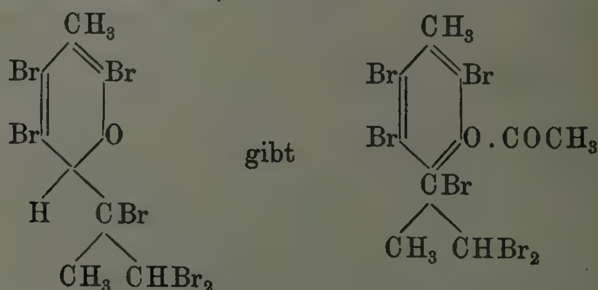


welche auch alle Reaktionen in befriedigender Weise erklärt, zukommt.

Was die Stellung der übrigen Bromatome betrifft, so ergibt sich dieselbe aus dem Umstande, daß der Körper $C_{10}H_8Br_6O$ durch Alkalien in ein Tetrabromdimethylcumaron verwandelt wird, welches, gegen Silbernitrat beständig, durch Zinkstaub und Eisessig dagegen in ein Tribromdimethylcumaron überführbar ist. Es folgt hieraus nach den Beobachtungen von Baeyer und Villiger beim Jonen und ähnlichen Substanzen, daß in dem Tetrabromdimethylcumaron kein gebromtes Methyl enthalten ist, woraus hervorgeht, daß ein Bromatom in dem Cumaronring befindlich sein muß. Drei Bromatome müssen demnach in dem Benzolring und zwei an dem Kohlenstoffatom (10) sitzen.

Die wichtigsten Reaktionen der Verbindung $C_{10}H_8Br_6O$ lassen sich nun unter Zugrundelegung der Zinckeschen Formel II folgendermaßen erklären.

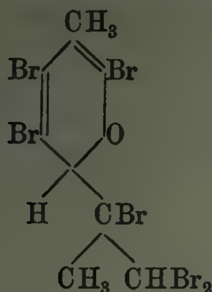
1. Die Substanz $C_{10}H_8Br_6O$ ist kein Phenol, da sie sich nicht ohne Zersetzung in Alkalien löst, gibt aber doch bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und etwas konzentrierter Schwefelsäure ein Acetat. Hierbei wird der Widerstand, der die Bildung eines Phenols nicht zustande kommen läßt, überwunden.

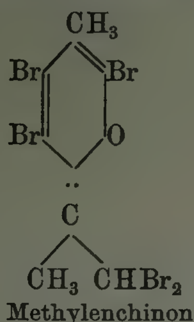


Bemerkenswert ist, daß dieses Acetat mit Chinolin gekocht werden kann, ohne Bromwasserstoff zu verlieren, während die ursprüngliche Substanz schon bei der Berührung mit Wasser Bromwasserstoff abspaltet. Dieser Umstand könnte gegen die Formel II und für die Formel III geltend gemacht werden, indessen ist zu beachten, daß die Bromwasserstoffabspaltung bei der ursprünglichen Substanz, wie das sofort gezeigt werden wird, auch nach der ersteren Formel in ganz anderer Weise erfolgt, als es beim Acetat der Fall sein würde.

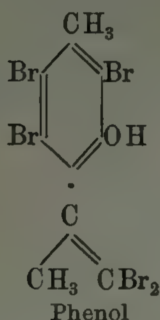
2. Die Substanz $C_{10}H_8Br_6O$ färbt sich in Lösung auf Wasserzusatz vorübergehend rot und verwandelt sich unter Bromwasserstoffabspaltung

in ein Phenol $C_{10}H_7Br_5O$. Es findet hierbei nach Zincke die Bildung eines labilen, rot gefärbten Orthomethylenchinons statt, das durch spontane Umlagerung in ein Phenol übergeht:



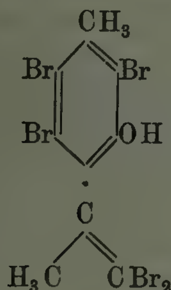


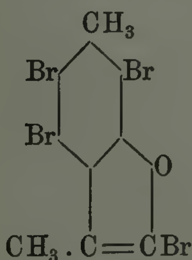
Methylenchinon



Phenol

3. Das Phenol $C_{10}H_7Br_5O$ löst sich in Alkalien, die Flüssigkeit trübt sich aber gleich wieder, indem unter nochmaliger Bromwasserstoffabspaltung die Substanz $C_{10}H_6Br_4O$, Tetrabromdimethylcumaron, entsteht.





Schließlich sei noch bemerkt, daß das kristallinische Produkt, welches durch die Einwirkung von Brom auf Menthon entsteht, außer der Verbindung $C_{10}H_8Br_6O$ auch noch etwa zu $^1/_6$ Tetrabrommetakresol enthält, welches durch Abspaltung der Isopropylgruppe aus dem Menthon gebildet wird.

Dieser Körper, sowie das Tetrabromdimethylcumaron lassen sich durch Natrium und Alkohol entbromen, wobei aus ersterem m-Kresol, aus dem zweiten Dimethylcumaron bzw. gleich Dimethylhydrocumaron entsteht.

Durch Zinkstaub und alkoholische Salzsäure wird in dem bromierten Dimethylcumaron nur das Brom des Furanringes durch Wasserstoff ersetzt.

Experimentelles.

In Menthon, das in einer Kältemischung gut gekühlt ist, wird Brom langsam eingetragen. Man benutzt am besten eine mit eingeschliffenem Glasstopfen versehene Flasche mit seitlich angesetztem Rohr, das mit einem Chlorcalciumrohr verbunden ist. Anfangs wird das Brom nur langsam zutropfen gelassen. Jeder Tropfen verschwindet momentan. Es entwickelt sich massenhaft Bromwasserstoff, den man

am besten durch Überleiten über Wasser absorbieren läßt. Man tut gut, die Flüssigkeit öfters zu schütteln, wobei lebhaftes Aufschäumen erfolgt. Im ganzen wurden auf je 50 g Menthon 400 g Brom zugegeben. Die Farbe des Broms, die anfangs rasch verschwindet, bleibt nach Zugabe von circa 150 g bestehen, und von diesem Moment an kann dann die Zugabe des Broms etwas rascher erfolgen.

Ist alles Brom zugegeben, so läßt man die Bromierungsmasse stehen, bis der ganze Inhalt zu einem Kristallbrei erstarrt ist — etwa 8 bis 10 Tage. Bedeutend abkürzen kann man diese Frist, wenn man ständig durch Eiswasser kühlt.

Der Kristallbrei wurde dann in einer Schale an der Luft stehen gelassen, bis das überschüssige Brom sich verflüchtigt hatte. Dann wurde die Masse durch Waschen mit Ligroin oder Benzin etwas gereinigt. Man erhält dann aus 50 g Menthon 100 bis 120 g eines fast weißen Produktes, das aber, wie sich zeigte, noch viel Verunreinigungen enthielt. Es konnten daraus nur circa 60 Proz. des Körpers $C_{10}H_8Br_6O$ isoliert werden (umgerechnet aus dem tatsächlich erhaltenen Tetrabromdimethylcumaron) neben 10 bis 12 Proz. Tetrabrom-m-kresol.

Die Trennung der beiden in dem rohen Bromierungsprodukte enthaltenen Körper $C_{10}H_8Br_6O$ und $C_7H_4Br_4O$ konnte einigermaßen quantitativ nicht durchgeführt werden, da der erstere, mit Alkali behandelt, sofort in das Tetrabromdimethylcumaron übergeht:



$$C_{10}H_8Br_6O - 2\,HBr = C_{10}H_6Br_4O.$$

Die mit großen Verlusten verbundene Isolierung des Körpers $C_{10}H_8Br_6O$ wird bei diesem besprochen werden.

Will man das Dimethylcumaronderivat neben dem Tetrabrom-m-kresol, $C_7H_4Br_4O$, gewinnen, so löst man am besten das Rohprodukt in Alkohol und gibt alkoholisches Kali zu. Der Körper $C_{10}H_8Br_6O$ verursacht bei dieser Behandlung eine starke Rotfärbung, die Flüssigkeit bleibt im ersten Moment klar, dann scheidet sich — rascher beim Erwärmen — das Tetrabromdimethylcumaron aus. Man macht die Ausscheidung durch Zusatz von Wasser vollständig, filtriert ab und säuert das Filtrat nach dem Abdestillieren des Alkohols an. Es fällt — meist sehr unrein — das Tetrabrom-m-kresol aus.

Aus Chloroform oder Eisessig wiederholt umkristallisiert, wird es schließlich in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 193° [1]) erhalten.

Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol usw.; verdünnte Alkalien lösen es leicht, konzentriertere lassen die Alkalisalze des Phenols ausfallen.

0,1980 g Substanz: 0,1400 g CO_2, 0,0352 g H_2O. — 0,2955 g Substanz: 0,2154 g CO_2, 0,0301 g H_2O.

$C_7H_4Br_4O$.	Ber.	C 19,81,	H 0,94.
	Gef.	„ 19,50, 19,68,	„ 1,98, 1,13.

---

[1]) Bodroux, Bull. soc. chim. 19, 756: 194°. Auwers, Ber. 32, 3042 u. 3594 [1899]: 193 bis 194°.

Daß das Tetrabrom-m-kresol in der Bromierungsmasse schon als solches enthalten ist, geht daraus hervor, daß weder der Körper $C_{10}H_8Br_6O$, noch die aus ihm entstehenden Substanzen mit alkoholischem Kali ein Phenol liefern, und daß auch direkt aus der Bromierungsmasse durch häufiges Umkristallisieren aus Ligroin (Siedepunkt 50 bis 70°) das Tetrabrom-m-kresol rein erhalten wurde. Schmelzpunkt 192°.

0,3293 g Substanz: 0,2411 g CO_2, 0,0357 g H_2O. — 0,2643 g Substanz: 0,4683 g AgBr.

$C_7H_4Br_4O$. Ber. C 19,81, H 0,94, Br 75,47.
Gef. „ 19,96, „ 1,20, „ 75,40.

Die mittelst Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure dargestellte Acetylverbindung zeigte nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol den auch von Auwers und Burrows angegebenen Schmelzpunkt 165° [1]).

Reduktion des Tetrabrom-m-kresols zu m-Kresol.

Zu 80 g fein geschnittenem Natrium wurde durch das Kühlerrohr möglichst rasch eine Lösung von 15 g Tetrabrom-m-kresol in 700 g absolutem Alkohol zugegeben. Nachdem das Natrium sich vollständig in dem im Sieden erhaltenen Alkohol gelöst hatte, wurde viel Wasser zugegeben und der Alkohol abdestilliert. Die klare Lösung wurde angesäuert und das ausfallende Öl mit Wasserdampf überdestilliert: Es wurden 4 g eines bromfreien Phenols isoliert, das unter 720 mm Druck bei 196 bis 198° überging (Pinette, Lieb. Ann. **243**, 40: 203° bei 760 mm für m-Kresol), im Kältegemisch beim Einbringen eines Phenolkristalles vollständig erstarrte und dann bei 3 bis 4° wieder schmolz [2]). Durch all dies charakterisiert es sich als m-Kresol. Analysiert wurde das nach der Vorschrift von E. Werner [3]) dargestellte Tribromderivat — Schmelzpunkt 84° nach dem Umkristallisieren aus Alkohol — (Werner 81 bis 82°).

0,1688 g Substanz: 0,1506 g CO_2, 0,0242 g H_2O.

$C_7H_5Br_3O$. Ber. C 24,34, H 1,45.
Gef. „ 24,33, „ 1,59.

Der Körper $C_{10}H_8Br_6O$ ist das andere primäre Produkt der Bromierung des Menthons.

Als relativ bester Weg zur Isolierung desselben wurde folgender gefunden:

50 g des rohen, fein gepulverten Bromierungsproduktes wurden mit nicht zu viel absolutem Äther digeriert, dann das Ungelöste abfiltriert und mit wasserfreiem Äther nachgewaschen. Es bleibt wegen seiner geringeren Löslichkeit in Äther hauptsächlich der Körper $C_{10}H_8Br_6O$

[1]) Ber. **32**, 3042 [1899]. — [2]) cf. Städel, Ber. **18**, 3443 [1885]. — [3]) Bull. soc. chim. **46**, 276.

zurück — etwa 10 g —, der zur vollständigen Reinigung bis zur Schmelzpunktskonstanz mehrmals aus Chloroform umkristallisiert wird. Schmelzpunkt 148 bis 149° unter Braunfärbung und Zersetzung.

0,2534 g Substanz: 0,1818 g CO_2, 0,0345 g H_2O. — 0,2105 g Substanz: 0,1450 g CO_2, 0,0282 g H_2O. — 0,1629 g Substanz: 0,2924 g AgBr. — 0,1667 g Substanz: 0,2999 g AgBr.

$C_{10}H_8Br_6O$.	Ber.	C 19,23,	H 1,28,	Br 76,92.
	Gef.	„ 19,57, 18,79,	„ 1,51, 1,49,	„ 76,38, 76,56.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol und wasserfreiem Alkohol, schwerer in Benzin, Ligroin; umkristallisierbar aus Eisessig, Chloroform, hochsiedendem Petroläther; ferner aus Chloroformlösung durch Benzin ausfällbar.

Der reine Körper geht beim Behandeln mit Alkalien — am raschesten in alkoholischer Lösung — unter starker Rotfärbung in den Körper $C_{10}H_7Br_5O$, und dieser sofort weiter in das weiter unten beschriebene Tetrabromdimethylcumaron, $C_{10}H_6Br_4O$, über.

Der Körper zeigt ferner große Unbeständigkeit gegen die verschiedensten wasserhaltigen Reagentien: Verdünnter Alkohol, Bicarbonatlösung, Schütteln der ätherischen Lösung mit Bisulfitlösung usw. spalten unter starker Rotfärbung, die rasch wieder verschwindet, Bromwasserstoff ab, unter Bildung des Körpers $C_{10}H_7Br_5O$.

Mit vollständig wasserfreiem Äther tritt die Rotfärbung nicht auf, wohl aber sofort, wenn man einen Tropfen Wasser zugibt und schüttelt; dabei tritt gleichzeitig Bromwasserstoffabspaltung ein.

Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung scheidet sich in der Kälte rasch bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin aus, ohne Bildung eines Phenylhydrazons.

Mit Zinkstaub und Eisessig erwärmt sich der Körper, doch ließ sich kein kristallinisches Reduktionsprodukt fassen.

Acetylverbindung, $C_{10}H_7Br_6O.COCH_3$.

Bei dem Versuche, den Körper $C_{10}H_8Br_6O$ nach der gewöhnlichen Methode durch Kochen mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, ergab sich, daß der Körper dabei quantitativ unter Bromwasserstoffabspaltung in das Acetylderivat des Körpers $C_{10}H_7Br_5O$ übergeht. Übergießt man dagegen den Körper mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, das mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt ist, so tritt keine Rotfärbung auf und ist keine Bromwasserstoffabspaltung nachzuweisen: Der Körper löst sich vielmehr bei häufigem Umschütteln langsam auf, und bald beginnt dann die Ausscheidung des fein kristallinischen Acetylderivates. Flüssigkeit und Niederschlag wurden nach einigem Stehen auf Eis gegossen, nach dem Auflösen des Anhydrides abfiltriert und der Niederschlag auf Ton getrocknet. Gereinigt wurde das Produkt durch Lösen in Chloroform und Fällen durch Methylalkohol. Schmelzpunkt 182° unter Zersetzung.

0,2576 g Substanz: 0,2036 g CO_2, 0,0422 g H_2O. — 0,1719 g Substanz: 0,2918 g AgBr.

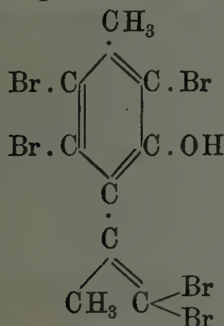
$C_{12}H_{10}Br_6O_2$. Ber. C 21,62, H 1,50, Br 72,07.
Gef. „ 21,56, „ 1,82, „ 72,23.

Das Acetylderivat ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig, schwer löslich in Äther, Methylalkohol und Äthylalkohol. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Es ist selbst in heißer Natronlauge ganz unlöslich, beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge liefert es das Tetrabromdimethylcumaron. Ferner zeigt es nicht mehr die leichte Abspaltbarkeit von Bromwasserstoff; selbst beim Kochen mit Chinolin wird es nicht angegriffen, auch die Rotfärbung tritt nicht mehr auf.

Frisch gefälltes, in Alkohol suspendiertes Silberoxyd wirkt fast nicht ein.

Körper $C_{10}H_7Br_5O$.



Pentabromdehydrothymol

Löst man den Körper $C_{10}H_8Br_6O$ in Äther und schüttelt diese Lösung so lange mit verdünnter Bicarbonatlösung durch, bis die anfangs stark auftretende Rotfärbung nicht mehr erscheint, so erhält man nach dem Verdunsten des Äthers den Körper $C_{10}H_7Br_5O$. Derselbe darf mit verdünntem Alkali keine Rotfärbung mehr zeigen, sondern muß sich zuerst klar lösen und dann allmählich die flockige Ausscheidung des Tetrabromdimethylcumarons liefern.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform; er läßt sich am besten durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Benzin reinigen. Schmelzpunkt 102°.

Auf Permanganat wirkt er in alkoholischer Lösung langsam entfärbend.

0,3150 g Substanz: 0,2849 g CO_2, 0,0437 g H_2O. — 0,1539 g Substanz: 0,2663 g AgBr.

$C_{10}H_7Br_5O$. Ber. C 22,16, H 1,28, Br 73,66.
Gef. „ 22,14, „ 1,38, „ 73,63.

Aus der Löslichkeit in Alkali folgt der Phenolcharakter des Körpers; im übrigen ergibt sich seine Struktur aus der Bildung des Tetrabromdimethylcumarons.

Reduktion des Pentabromdehydrothymols zu Thymol.

3 g des Körpers wurden durch Lösen in Alkohol und Behandeln mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure in der Seitenkette entbromt. Das Reduktionsprodukt spaltet weder mit Silbernitrat in alkoholischer, noch mit Silberacetat in Eisessiglösung Bromsilber ab, löst sich leicht in Natronlauge und läßt sich durch Säuren wieder ausfällen, doch konnte es nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Deshalb wurde es mit 100 g absolutem Alkohol und 12 g Natrium in der Hitze weiter entbromt. Nach dem Auflösen des Natriums wurde stark mit Wasser verdünnt und die klare Lösung angesäuert, nachdem zuvor der Alkohol zum größten Teile abdestilliert war. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat ausgesalzen und ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert. Das bromfreie Reduktionsprodukt siedete bei 728 mm Luftdruck zwischen 223 und 224° und erstarrte beim Einbringen eines Thymolkristalles vollständig. Ausbeute 0,5 g, also nahezu quantitativ (Theorie 0,8 g).

Zur Kontrolle wurde Thymol unter genau denselben Bedingungen fraktioniert und genau derselbe Siedepunkt erhalten.

Das Reaktionsprodukt schmolz bei 48 bis 50° (käufliches Thymol bei 51 bis 52°); die nach Liebermann und Ilinski[1]) dargestellte Nitrosoverbindung zeigte den Schmelzpunkt 164 bis 165°.

Acetylderivat, $C_{10}H_6Br_5O.COCH_3$.

0,5 g des aus dem Körper $C_{10}H_8Br_6O$ durch Bromwasserstoffabspaltung erhaltenen Produktes $C_{10}H_7Br_5O$ wurde mit Essigsäureanhydrid übergossen und 1 ccm eines mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzten Essigsäureanhydrids hinzugefügt. Die Kristalle lösten sich rasch auf, die Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen, nach einiger Zeit abfiltriert, die Kristalle auf Ton getrocknet und aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert: flache, prismatische Täfelchen vom Schmelzpunkt 104°.

0,1224 g Substanz: 0,1101 g CO_2, 0,0210 g H_2O.

$C_{12}H_9Br_5O_2$.	Ber.	C 24,61,	H 1,54.
	Gef.	„ 24,53,	„ 1,90.

Bequemer und einfacher erhält man diesen Körper, wenn man, statt aus $C_{10}H_8Br_6O$ zuerst Bromwasserstoff abzuspalten und dann zu acetylieren, den Körper $C_{10}H_8Br_6O$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid circa eine Stunde unter Rückfluß kocht und nach dem Erkalten auf Eis gießt. Nach dem Auflösen des Anhydrids wird abgesaugt, die Kristalle getrocknet und umkristallisiert. Dieselben Täfelchen wie oben vom Schmelzpunkt 104°.

---

[1]) Ber. **18**, 3140 [1885].

0,2200 g Substanz: 0,1984 g CO_2, 0,0324 g H_2O. — 0,1190 g Substanz: 0,2872 g AgBr.

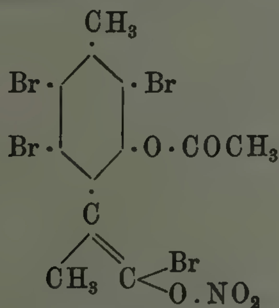
$C_{12}H_9Br_5O_2$. Ber. C 24,61, H 1,54, Br 68,38.
Gef. „ 24,60, „ 1,64, „ 68,27.

Das Acetylderivat ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, umzukristallisieren aus Ligroin, Methylalkohol oder Eisessig. In der Acetylierungsflüssigkeit ließ sich Bromwasserstoff nachweisen. Von wässerigem Alkali wird das Produkt auch beim Erwärmen nicht gelöst und liefert dabei auch kein Cumaronderivat. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch alkoholisches Kali wird es leicht verseift und unter Bromwasserstoffabspaltung Tetrabromdimethylcumaron gebildet. Gegen Permanganat ist es in alkoholischer Lösung fast vollkommen beständig. Durch Eisessig-Chromsäure wird es verbrannt. Mit Silberacetat und -nitrat scheidet es in alkoholischer Lösung ein Molekül Bromsilber aus. Dabei entsteht der Körper $C_{10}H_6Br_4<^{O.COCH_3}_{O.NO_2}$ durch Ersatz eines Bromatoms durch $.O.NO_2$. Schmelzpunkt 89°.

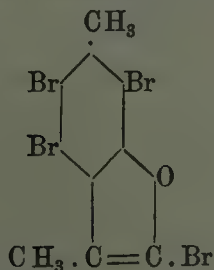
0,1942 g Substanz: 0,1864 g CO_2, 0,0334 g H_2O. — 0,2147 g Substanz: 0,2009 g CO_2, 0,0370 g H_2O. — 0,1980 g Substanz: 0,2638 g AgBr.

$C_{12}H_9Br_4O_5N$. Ber. C 25,40, H 1,91, Br 56,44.
Gef. „ 26,18, 25,52, „ 1,91, 1,92, „ 56,69.

Aus dieser Zusammensetzung und aus dem Übergang in Tetrabromdimethylcumaron beim Behandeln mit alkoholischem Kali folgt für den Körper die Konstitution:



Tetrabromdimethylcumaron.



Dieser Körper entsteht immer, wenn man eines der vorher beschriebenen Bromierungsprodukte mit 10 Kohlenstoffatomen mit Alkali bzw. alkoholischem Alkali behandelt.

Zu seiner Darstellung geht man am besten vom rohen Bromierungsprodukte aus und behandelt dasselbe nach dem Lösen in Alkohol mit methylalkoholischem Kali. Die Lösung trübt sich nach rasch verschwindender Rotfärbung und erstarrt zu einem Brei, da das Tetrabromdimethylcumaron ein in Alkohol nahezu unlöslicher Körper ist. Man fällt mit Wasser vollständig aus und saugt den Niederschlag ab. Derselbe darf an Natronlauge kein Phenol mehr abgeben, sonst ist die Operation zu wiederholen. Aus dem Filtrat läßt sich, wie oben erwähnt, das Tetrabrom-m-kresol ausfällen.

Der Körper kristallisiert aus Chloroform in haarfeinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 177 bis 178°.

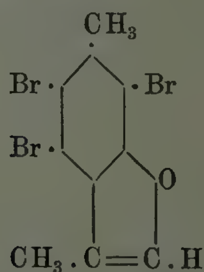
0,1897 g Substanz: 0,1787 g CO_2, 0,0249 g H_2O. — 0,1808 g Substanz: 0,1722 g CO_2, 0,0241 g H_2O. — 0,1018 g Substanz: 0,1644 g AgBr. — 0,1394 g Substanz: 0,2273 g AgBr.

$C_{10}H_6Br_4O$.	Ber.	C 25,97,	H 1,30,	Br 69,27.
	Gef.	„ 25,69, 25,97,	„ 1,46, 1,48,	„ 68,72, 69,39.

Das Produkt ist schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, läßt sich aber aus Eisessig umkristallisieren oder aus Chloroformlösung durch Alkohol fällen. Von Natronlauge wird es auch beim Kochen nicht verändert; beim Erhitzen mit Silberacetat in Eisessig zeigt es nur nach längerem Kochen eine geringe Bromsilberabspaltung.

Mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure wird ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt; dies ist dadurch zu erklären, daß dasselbe am Furanring sitzt, während die anderen drei an den Benzolkern gebunden sind. Auch die große Beständigkeit aller Bromatome gegen Silberacetat findet so ihre Erklärung.

Tribromdimethylcumaron.



Man schlämmt 10 g des schwer löslichen Tetrabromdimethylcumarons in absolutem Alkohol auf, setzt etwas Äther zu, um die Löslichkeit zu vergrößern und gibt unter Kühlung Zinkstaub und tropfenweise alkoholische Salzsäure zu. Das Ende der Reduktion, das man durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigen kann, ist durch die vollständige Lösung des Körpers angezeigt. Man fällt mit viel Wasser aus, äthert aus, wäscht den Äther wiederholt mit Wasser, trocknet und destilliert ab. Es hinterblieben 3 g eines Körpers, der aus

Eisessig in haarfeinen Nädelchen kristallisierte, die bei 146 bis 147° unter Zersetzung schmolzen.

0,1657 g Substanz: 0,1857 g CO_2, 0,0290 g H_2O. — 0,1694 g Substanz: 0,1958 g CO_2, 0,0313 g H_2O. — 0,1959 g Substanz: 0,2271 g CO_2, 0,0369 g H_2O. — 0,1405 g Substanz: 0,2076 g AgBr. — 0,1364 g Substanz: 0,2031 g AgBr.

$C_{10}H_7Br_3O$.	Ber. C 31,33,	H 1,83,	Br 62,67,
	Gef. „ 30,56, 31,52, 31,62,	„ 1,94, 2,05, 2,09,	„ 62,87, 63,36.

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, so in Benzol, Alkohol, Chloroform, Essigester; in Natronlauge ist er unlöslich, auch beim Kochen mit alkoholischem Kali bleibt er unverändert. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure wird er nicht weiter reduziert.

Reduktion des Tetrabromdimethylcumarons.

Da die Ausbeute an dem im Furanring entbromten 1,7-Dimethylcumaron aus dem vierfach gebromten Körper zu wünschen übrig läßt, so wurde dieser direkt entbromt.

25 g des Körpers $C_{10}H_6Br_4O$ wurden in 1300 g absolutem Alkohol gelöst und 150 g in feine Stücke geschnittenes Natrium in die unter Rückfluß kochende Lösung eingetragen. Es schied sich massenhaft Bromnatrium aus. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde mit Wasser auf 5 l verdünnt, fünfmal ausgeäthert, der Äther mehrfach mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, getrocknet und abdestilliert. Das hierauf mit Wasserdämpfen übergetriebene Reduktionsprodukt wurde wiederum durch Aussalzen und Ausäthern isoliert. Ausbeute: 7 bis 8 g eines bromfreien Öles, das jedoch sich gegen Permanganat stark ungesättigt verhielt und auch keinen einheitlichen Siedepunkt zeigte.

Da anzunehmen war, daß bei dem Prozeß neben der Entbromung teilweise Reduktion der Doppelbindung des Furanringes eingetreten war, was ja durch das von Alexander[1]) studierte Verhalten des Cumarons gegen Natrium und Alkohol erklärt ist, so wurden 5 g des bromfreien, aber noch ungesättigten Reduktionsproduktes in 90 g absolutem Alkohol gelöst und auf 20 g feingeschnittenes Natrium gegeben, dann wurden noch 60 g heißer, absoluter Alkohol zur vollständigen Lösung des Natriums zugesetzt. Das Reduktionsprodukt wurde wie oben isoliert. Das erhaltene Öl wurde vor der Destillation mit Wasserdampf mit wenig Wasser digeriert und zur Entfernung der ungesättigt gebliebenen Teile mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt: es trat unter Braunfärbung teilweise Verharzung ein. Dann wurde mit Wasserdampf abgetrieben und wie oben isoliert. Man erhält ein leichtflüssiges, gelbliches Öl, das nach wiederholter Fraktionierung zum größten Teil bei 213 bis 215° unter 721 mm Druck überging und sich fast gesättigt

[1]) Ber. 25, 2409 [1892].

verhielt. Ausbeute 0,7 g. Auch die Analyse ergab Zahlen, die auf noch nicht vollständig von Dimethylcumaron freies Dimethylhydrocumaron hinwiesen.

0,2239 g Substanz: 0,6624 g CO_2, 0,1573 g H_2O. — 0,1356 g Substanz: 0,4046 g CO_2, 0,0962 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O$. Ber. C 81,08, H 8,10.
Gef. „ 80,70, 81,38, „ 7,81, 7,88,

während für

$C_{10}H_{10}O$. Ber. C 82,19, H 6,85.

Durch Schütteln mit Permanganat ging die Entfernung der ungesättigten Teile noch schlechter als mit konzentrierter Schwefelsäure.

Neuerdings hat R. Stoermer[1]) das von uns nicht rein isolierte 2,5-Dimethylcumaron synthetisiert und gibt für dasselbe den Siedepunkt 222° an. Das Gemenge von Dimethylcumaron und Dimethylhydrocumaron, das wir in Händen hatten, ging, wie schon erwähnt, nicht einheitlich über (220 bis 240°).

Auch die von Stoermer gemachte Beobachtung[2]), daß Methylgruppen im Furanring die Verharzung durch konzentrierte Schwefelsäure erschweren, ist durch unsere Erfahrung bestätigt worden.

Aufsprengung des Hydrocumarons zu o-Äthylphenol.

Alexander hat zwar in der bereits zitierten Abhandlung[3]) mittelst Natrium und Alkohol o-Äthylphenol aus Cumaron erhalten, doch war dabei das Hauptprodukt Hydrocumaron, und bei der Anwendung der Methode auf das Dimethylcumaron war das entsprechende Phenol nur in verschwindend kleiner Menge zu konstatieren. Wir fanden in der Anwendung von Jodwasserstoff ein geeignetes Mittel zur Aufsprengung des Furanringes im Hydrocumaron, doch waren leider die Versuche, die Methode auch beim Dimethylhydrocumaron anzuwenden, nicht von Erfolg begleitet.

Das zur Darstellung des Hydrocumarons nötige Cumaron verdanken wir der Güte des Herrn Prof. Dr. G. Kraemer, wofür ihm auch hier bestens gedankt sei.

3 g Hydrocumaron wurden mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) unter Rückfluß drei Stunden gekocht, dann wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Bisulfit und dann mit verdünnter Bicarbonatlösung gewaschen, bis im Waschwasser kein Jod mehr nachzuweisen war. Dann wurde der Äther getrocknet und abdestilliert. Er hinterließ ein dunkles Öl, das mit Natronlauge Hydrocumaron zurückbildete und mit Silbernitrat sofort in der Kälte Jodsilber ausschied.

Das Öl wurde mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub erst vorsichtig in der Kälte behandelt, dann acht Stunden unter Rückfluß ge-

---

[1]) Lieb. Ann. 312, 290. — [2]) Lieb. Ann. 312, 240. — [3]) Ber. 25, 2049 [1892].

kocht, mit Wasser verdünnt, in Äther aufgenommen und der Äther wie oben gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Das restierende Öl wurde mit Natronlauge aufgenommen, wobei ein geringer Teil ungelöst blieb, der durch Äther entfernt wurde; nach dem Ansäuern wurde dann das Phenol mit Wasserdampf übergetrieben und isoliert. Siedepunkt 197 bis 198° bei 720 mm Druck (Alexander 202 bis 203°).

Da auch die Analyse auf nicht vollständige Reinheit des Körpers hinwies:

0,1181 g Substanz: 0,3358 g CO_2, 0,0925 g H_2O.
$C_8H_{10}O$. Ber. C 78,69, H 8,19,
Gef. „ 77,56, „ 8,70,

und die Substanzmenge zu weiterer Reinigung durch Fraktionierung zu gering war, so wurde das Phenylurethan durch Behandeln mit der berechneten Menge Phenylcyanat dargestellt. Schmelzpunkt 140 bis 141° nach dem Umkristallisieren aus Benzol.

0,1705 g Substanz: 0,4626 g CO_2, 0,0999 g H_2O. — 0,1559 g Substanz: 0,4244 g CO_2, 0,0908 g H_2O. — 0,1786 g Substanz: 9,3 ccm N (10,5°, 720,5 mm).
$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. C 74,69, H 6,23, N 5,81.
Gef. „ 74,31, 74,24, „ 6,51, 6,47, „ 5,94.

Zur Kontrolle wurde auch aus dem direkt nach Alexander durch Reduktion des Cumarons erhaltenen o-Äthylphenol das Phenylurethan dargestellt; dasselbe stimmte in Eigenschaften und Schmelzpunkt mit dem obigen vollständig überein.

Zu bemerken ist noch, daß die Aufspaltung des Cumaronringes mit Bromwasserstoff weniger glatt verläuft.

X.

ÜBER NITROSOVERBINDUNGEN.

---

52. Über die Bildung von Nitrosokörpern.

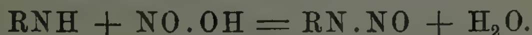
(Berlin; Ber. 2, 682 [1869].)

Die Bildung von Nitrosokörpern bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf stickstoffhaltige Verbindungen scheint wesentlich von dem Vorkommen der Imidogruppe NH abzuhängen. Wirkt nämlich salpetrige Säure auf Amidosubstanzen, so bilden sich die Grießschen Diazokörper, indem nach Kekulés Erklärung der Sauerstoff des NO sich mit dem H_2 des NH_2 zu Wasser verbindet:



$$RNH_2 + NO.OH = RN.N.OH + H_2O.$$

Reagiert dagegen die salpetrige Säure auf Imidokörper, so scheint die ursprüngliche Reaktion immer darin zu bestehen, daß das OH der salpetrigen Säure mit dem H des NH Wasser bildet und ein Nitrosoderivat erzeugt (Heintz, Lieb. Ann. **138**, 300):



$$RNH + NO.OH = RN.NO + H_2O.$$

Die wenigen vorliegenden Tatsachen kann man nach dieser Ansicht ohne Zwang erklären, und es ergeben sich daraus folgende Regeln für die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Imidokörper:

1. Nur diejenigen Imidosubstanzen liefern Nitrosoderivate, welche einen basischen Charakter haben. Succinimid, Isatin liefern keine, Diäthylamin, Diglycolamidsäure, Coniin, Malonylharnstoff, Oxindol geben dagegen solche.

2. Die Nitrosogruppe kann an der Stelle, wo sie eingetreten ist, das heißt in Verbindung mit dem Stickstoff der Imidogruppe verbleiben, z. B. Nitrosodiäthylamin und Nitrosoconiin. Es sind dies offenbar Substanzen wie das gechlorte Äthylamin, da beide die Muttersubstanz sehr leicht regenerieren.



$$N\begin{cases}C_2H_5\\Cl\\Cl\end{cases} \qquad N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\NO\end{cases}$$

Hierher gehört wahrscheinlich auch ein Derivat des Azobenzols, welches man durch Behandlung von Hydroazobenzol mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung erhält. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man nur Azobenzol, arbeitet man dagegen in der Kälte und ver-

dünnt die Lösung durch Eintragen von Eisstücken, so scheiden sich schöne, gelbe Nadeln ab, die beim Erwärmen unter leichter Verpuffung in Stickoxyd und reines Azobenzol zerfallen. Man kann diesen Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufbewahren oder trocknen, ohne daß er zum Teil schon in dieser Weise zerfällt; bei — 10° läßt sich dagegen ganz gut mit ihm arbeiten. Wenn ich aus diesem Grunde diese Substanz auch bis jetzt nicht analysieren konnte, so ist doch nach ihrem Zerfallen kaum ein Zweifel möglich, daß sie ein Nitrososubstitutionsprodukt des Hydroazobenzols ist:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-N-N-C_6H_5 \\ \quad\ \ | \quad\ \ | \\ \quad NO\ NO \end{array}$$

3. Die Nitrosogruppe verläßt den Stickstoff und wandert an eine andere Stelle. Anders ist die Bildung des Nitrosomalonylharnstoffes und besonders die der Nitrosomalonsäure aus demselben kaum zu erklären. Den Malonylharnstoff kann man als eine doppelte Imidosubstanz ansehen:

$$\left.\begin{array}{l} CO \\ C_3O_2H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} NH \\ NH \end{array} \qquad \left.\begin{array}{l} CO \\ C_3O_2H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} N.NO \\ NH \end{array} \qquad \left.\begin{array}{l} CO \\ C_3O_2H(NO) \end{array}\right\} \begin{array}{l} NH \\ NH \end{array}$$

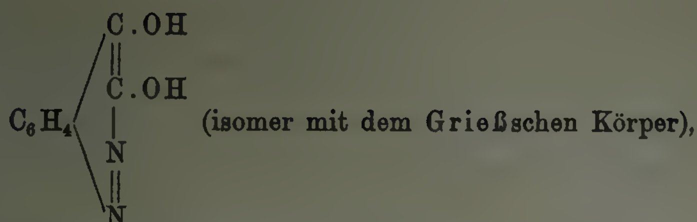
Malonylharnstoff — erste Phase — zweite Phase

Wahrscheinlich gehört in diese Klasse auch das Nitrosooxindol, welches sich gegen Reduktionsmittel ganz wie der Nitrosomalonylharnstoff verhält.

4. Die Nitrosogruppe tritt in der ersten Phase der Reaktion in die Imidogruppe ein, und gibt, während sie entweder an Ort und Stelle bleibt oder wandert, Veranlassung zur Entstehung von anderen Verbindungen. In diese Klasse von Substanzen scheint das Nitrosodioxindol zu gehören, welches gar keine Ähnlichkeit mit den anderen Nitrosoverbindungen zeigt und wahrscheinlich in die Gruppe des Azobenzols zu stellen ist. Sollte seine Konstitution vielleicht folgende sein:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C.OH \\ \| \\ C.OH \\ | \\ N \\ |\ \ \rangle O \\ N \end{array} \right.$$

und das hinzutretende NO sich in der angedeuteten Weise zwischen N und C schieben, so daß eine Art von Azoxybenzol gebildet würde? Für diese Auffassung spricht der Umstand, daß dieser Körper sich unter gleichzeitiger Einwirkung von salpetriger Säure und kohlensaurem Kali bildet, also in alkalischer Atmosphäre, welche bekanntlich aus den Nitrokörpern Azosubstanzen entstehen läßt. Das Azodioxindol wäre demnach:



eine Formel, welche die Entstehung und das Verhalten dieses Körpers ebenfalls vollkommen befriedigend erklärt. Der Grund, weshalb aus Oxindol und Dioxindol so verschiedenartige Produkte bei der Einwirkung der salpetrigen Säure entstehen, ist auch leicht einzusehen, da bei dem Oxindol das NO ein benachbartes CH in der Seitenkette findet, an welches es sein NO abgeben kann, während bei dem Dioxindol dieses nicht möglich ist.

Man sieht endlich nach den obigen Auseinandersetzungen ein, daß sich die Annahme einer NH-Gruppe in den Indigoverbindungen wohl mit ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure vereinigen läßt. Andererseits macht aber die isolierte Stellung dieser Körper eine genauere Untersuchung durchaus notwendig und ich beabsichtige daher, das Studium derselben wieder aufzunehmen.

---

72. Mit H. Caro: Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin.

(Straßburg; Ber. 7, 809 [1874].)

Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aminbasen war bisher folgendes bekannt:

1. Die primären Basen der Fettgruppe liefern die entsprechenden Hydroxylderivate, die der aromatischen Diazokörper oder Abkömmlinge derselben;

2. die sekundären Basen der Fettgruppe geben Nitrosoderivate, in denen die Nitrosogruppe mit dem Stickstoff in Verbindung steht; von den sekundären Basen der Benzolreihe hat Grieß[1]) vor kurzem beim Äthylanilin die Bildung des entsprechenden Nitrosoäthylanilins kennen gelehrt;

3. die tertiären Basen der Fettreihe geben keine Verbindung, wenigstens üben salzsaures Triäthylamin und salpetrigsaures Kali in der Kälte keine Wirkung aufeinander aus, in der Wärme entsteht Nitrosodiäthylamin[2]).

Man hätte hiernach erwarten können, daß salpetrige Säure auf Dimethylanilin entweder nicht oder unter Bildung von Nitrosomethyl-

---

[1]) Ber. 7, 218. — [2]) Jahresber. 1866, 415.

anilin wirken würde, und es mußte daher die Beobachtung, welche der Eine von uns (C.) übrigens schon vor längerer Zeit gemacht hat, sehr auffallen, daß Dimethylanilin, mit salpetriger Säure behandelt, eine sehr schöne und beständige Verbindung von basischem Charakter liefert.

Eine Mischung von Dimethylanilin, salpetrigsaurem Amyläther, Alkohol und Salzsäure erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei von gelben Nadeln, welche mit salzsäurehaltigem Alkohol ohne erheblichen Verlust ausgewaschen werden können. In heißem, mit Salzsäure versetztem Alkohol gelöst, kristallisiert die Substanz beim Erkalten in schönen, gelben, kurzen Nadeln aus, deren Analyse zu der Formel $C_8H_{11}N_2OCl$ führte. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper plötzlich, aber ohne Verpuffung, in Wasser ist er mit intensiv gelber Farbe löslich, Alkalien scheiden aus der Lösung grüne Blättchen ab, die aus der ätherischen Lösung in großen, prachtvoll grün gefärbten Blättern auskristallisieren und kein Chlor enthalten. Es ist dies nach den Analysen das Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4N(CH_3)_2NO$, und der ursprüngliche Körper das salzsaure Salz dieser Base.

Die Entstehung desselben erklärt sich leicht nach folgender Gleichung:



$$C_6H_5N(CH_3)_2HCl + NO_2H = C_6H_4(NO)N(CH_3)_2HCl + H_2O.$$

Die Gegenwart der Nitrosogruppe läßt sich in dieser Substanz leicht durch die Liebermannsche Reaktion nachweisen. Erhitzt man nämlich das salzsaure Salz mit Phenol, so erhält man eine prachtvoll blau gelöste Masse, die sich in Kali mit indigoblauer Farbe löst. Auf Zusatz von Zinkstaub entfärbt sich die Flüssigkeit beinahe augenblicklich, die Farbe erscheint aber bei Zutritt der Luft sofort wieder, genau so wie sich der von Liebermann durch Behandlung des Phenols mit salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure erhaltene Körper verhält. Durch Zinn und Salzsäure wird das Nitrosodimethylanilin sehr leicht reduziert, es entsteht dabei eine farblose, vom Dimethylanilin verschiedene Base, deren salzsaures Salz kristallisiert.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung der Alkalien. Trägt man das salzsaure Nitrosodimethylanilin in kochende, verdünnte Natronlauge ein, so löst sich die zuerst in Öltropfen abgeschiedene Base in kurzer Zeit auf, die dunkel grüngelbe Farbe der Flüssigkeit geht in Rotgelb über, und es entwickelt sich ein intensiver Geruch nach methyliertem Ammoniak. Um die hierbei entstehende Verbindung von saurem Charakter zu erhalten, kühlt man die Flüssigkeit stark ab, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und extrahiert mit Äther. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich große, flache Prismen von bräunlicher Farbe und starkem Glanze ab, welche die Zusammensetzung $C_6H_5NO_2 = C_6H_4(NO)OH$ besitzen und aller Wahrscheinlichkeit nach das so lange gesuchte Nitrosophenol sind. Erwärmt man diesen Körper mit Essigsäureanhydrid einige Zeit auf 100^0, so erhält man eine durch ihre Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnete Substanz, die sich aus der

Benzollösung in großen, konzentrisch vereinigten Nadeln ausscheidet, den Acetyläther des Nitrosophenols, $C_6H_4(NO).O.C_2H_3O$.

Das Nitrosophenol ist in Wasser löslich, auf Zusatz von Alkali entsteht eine rotgelbe Färbung, in alkalischer Lösung ist es beständig, in saurer sehr leicht veränderlich. Konzentrierte Salzsäure wirkt bei gelindem Erwärmen so heftig ein, daß die Flüssigkeit in starkes Kochen gerät. Äther extrahiert daraus eine nach dem Verdunsten desselben kristallisierende Masse, die nach Chlorphenol riecht und eine in schönen, farblosen Blättchen sublimierende Substanz enthält. Zinn und Salzsäure entfärben die braune Lösung der Substanz sehr leicht. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Nitrosophenol beim Erwärmen unter Entwickelung eines Geruches nach Chinon, wahrscheinlich steht daher die Nitrosogruppe in der Hydrochinonstellung, entsprechend der Stellung der Nitrogruppe in dem farblosen Isonitrophenol. Hierfür spricht auch das Verhalten der Substanz gegen Salpetersäure. Die im ersten Momente braungelbe Lösung wird nämlich ohne Erwärmen in wenig Augenblicken farblos und färbt sich auf Zusatz von Kali schön gelb (Bildung von Isonitrophenol?). Nitrosophenol kann also bei Gegenwart von Salpetersäure nicht existieren, und es erklärt sich dadurch der eigentümliche Umstand, daß salpetrigsäurehaltige Salpetersäure mit Phenol nicht Nitrosophenol liefert.

Die Gleichung, nach der das Nitrosophenol entsteht, ist aller Wahrscheinlichkeit nach folgende:



$$C_6H_4(N[CH_3]_2)(NO) + H_2O = C_6H_4(NO)(OH) + N(CH_3)_2H$$

und entspricht dem Vorgange bei der Zersetzung der Chrysanissäure durch Alkalien.

---

73. Mit Heinrich Caro: Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin und über Nitrosophenol.

(Zweite Mitteilung.)

(Straßburg; Ber. 7, 963 [1874].)

Zur Darstellung des salzsauren Nitrosodimethylanilins bringt man zweckmäßig 50 Tle. Dimethylanilin, 100 Tle. konzentrierte Salzsäure und 750 Tle. eines Gemisches von 1 Vol. Salzsäure mit 2 Vol. Alkohol zusammen, kühlt stark mit Eis ab und setzt dann 100 Tle. salpetrigsaures Amyl hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von gelben Nadeln, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen; nimmt die Menge derselben nicht mehr zu, so bringt man sie auf ein Luftpumpenfilter und wäscht mit Äther-Alkohol aus.

Man erhält so ohne weiteres, und zwar so gut wie quantitativ, reines, salzsaures Nitrosodimethylanilin in Gestalt kleiner, schwefel-

gelber Nadeln. Es schmilzt bei 177° und scheint sich dabei zu zersetzen.

Rührt man die salzsaure Base mit Wasser an und setzt kohlensaures Kali hinzu, so scheidet sich die reine Base in grünen Blättern ab. Zur Isolierung derselben extrahiert man mit Äther und verdunstet diesen, das Nitrosodimethylanilin bleibt dann in großen, grünen Blättern zurück, die bei 92° schmelzen und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind.

Die anderen Salze lassen sich mit der freien Base sehr leicht bereiten, setzt man z. B. zu einer ätherischen Lösung derselben Salpetersäure oder Schwefelsäure, so fallen die betreffenden Salze in feinen, gelben Nadeln nieder.

Durch Kochen mit Natronlauge wird das Nitrosodimethylanilin quantitativ in Nitrosophenol und Dimethylamin nach der schon mitgeteilten Gleichung:



$$C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_4(NO)OH + N(CH_3)_2H$$

gespalten.

Man verfährt zweckmäßig so, daß man 90 Tle. Wasser mit 10 Tln. Natronlauge vom spez. Gew. 1,25 in einem mit Kühler versehenen Kolben zum Sieden erhitzt und dann unter Lüftung des Stopfens 2 Tle. der salzsauren Base in kleinen Portionen einträgt, indem man immer wartet, bis die in Öltropfen ausgeschiedene Base sich zum größten Teil gelöst hat. Das Kochen wird fortgesetzt, bis die dunkel grüngelbe Farbe ganz verschwunden und in Rotgelb übergegangen ist, was nach kurzer Zeit stattfindet. Während des Kochens geht der größte Teil des gebildeten Dimethylamins mit den Wasserdämpfen über, man legt deshalb Salzsäure vor. Zur Reinigung des Dimethylamins braucht das so erhaltene salzsaure Salz nur durch Kali zersetzt zu werden. Obgleich aus der Natur der Reaktion hervorgeht, daß das Dimethylamin rein sein muß, oder höchstens durch auf sekundärem Wege entstehendes Ammoniak verunreinigt sein könnte, wurden doch die üblichen Kontrollversuche gemacht. Die wasserfreie Base mischt sich ohne Abscheidung einer Spur von einem festen Körper mit Oxaläther, das Produkt löst sich leicht und vollständig in Wasser und siedet bei 250 bis 260°, ist also Dimethyloxaminsäureäthyläther. Die daraus abgeschiedene Base gibt prachtvolle, lange Prismen des Platinsalmiaks des Dimethylamins vom richtigen Platingehalt.

Man kann sich auf diese Weise das Dimethylamin leicht pfundweise in absoluter Reinheit verschaffen, da die Operation in jedem Maßstabe ausgeführt werden kann.

Um das Nitrosophenol zu gewinnen, kühlt man die zurückgebliebene Flüssigkeit stark ab, säuert schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, extrahiert mit Äther und destilliert die dunkelgrüne Lösung beinahe vollständig ab. Es scheidet sich dabei noch in der Wärme das Nitrosophenol als braune, blätterige Kristallmasse ab, die von der geringen

Menge der ätherischen Mutterlauge getrennt wird. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet es sich in großen, braunen Blättern ab, welche Herr Dr. C. Hintze gemessen hat. Wir verdanken seiner Güte folgende Mitteilungen darüber:

„Kristallsystem: Rhombisch.

Achsenverhältnis: Brachydiagonale (a)
zu Makrodiagonale (b)
zu Vertikale (c).

$$a:b:c = 0{,}59264:1:2{,}4691.$$

Beobachtete Flächen:

$$p = \infty P = (a:b:\infty c)$$
$$o = P = (a:b:c)$$
$$c = 0P = (\infty a:\infty b:c)$$
$$b = \infty \breve{P}\infty = (\infty a:b:\infty c)$$
$$p:p = 118^0\,41'\,40''$$
$$o:o = 120^0\;\;5'\,40''.$$

Die Kristalle, von bräunlicher Farbe und ziemlich durchsichtig, sind nach der Basis c dünn tafelartig ausgebildet und fast immer zu Zwillingen nach dem Prisma p verwachsen.“

Das Nitrosophenol schmilzt nicht unzersetzt, zwischen 120 und 130^0 zersetzt es sich plötzlich unter schwacher Verpuffung. In Wasser ist es ziemlich, in verdünnter Natronlauge leicht löslich, aus letzterer fällen Säuren das Nitrosophenol als hellbräunlichen Niederschlag, konzentrierte Natronlauge dagegen das Natronsalz in rotbraunen Nadeln.

Das Nitrosophenol geht durch Oxydation in Isonitrophenol, durch Reduktion in Amidophenol über.

Übergießt man Nitrosophenol mit wenig konzentrierter Salpetersäure unter starker Abkühlung, so löst es sich im ersten Moment mit rotbrauner Farbe; die Flüssigkeit entfärbt sich aber sofort wieder und erstarrt unter Ausstoßung von roten Dämpfen zu einem Brei von farblosen Nadeln, die aus absolut reinem Isonitrophenol bestehen. Das Nitrophenol löst sich in heißem Wasser sehr leicht zu einer farblosen Flüssigkeit und scheidet sich daraus zuerst in Öltropfen aus, die zu einer aus Nadeln bestehenden Masse erstarren, während sich in der darüber stehenden Flüssigkeit lange, spinnengewebeartige, farblose Nadeln bilden, kurz ganz das Verhalten des Isonitrophenols. Der Stickstoffgehalt ist berechnet 10 Proz., gefunden 9,8 Proz., der Schmelzpunkt, wie gefordert, 114^0. Es löst sich in Kalilauge mit goldgelber Farbe und scheidet auf Zusatz einer größeren Menge das Kalisalz in gelben Nadeln ab.

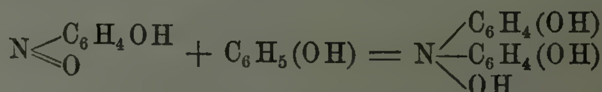
Bei der beschriebenen Bildung des Isonitrophenols kann man zweifelhaft sein, ob die Salpetersäure die Nitrosogruppe verdrängt, oder ob sie dieselbe zur Nitrogruppe oxydiert. Bei der folgenden Reaktion findet aber unzweifelhaft ein Übergang der Nitroso- in die Nitrogruppe

statt. Trägt man in eine kochende Lösung von Nitrosophenol in Kalilauge eine wässerige Lösung von Ferricyankalium ein, so geht nach hinreichendem Zusatz die rotbraune Farbe in Gelb über. Extrahiert man nun die verdünnte und nach dem Abkühlen mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Äther, so erhält man eine reichliche Quantität von Isonitrophenol mit allen charakteristischen Eigenschaften.

Nitrosophenol wird andererseits durch Zinn und Salzsäure sehr leicht in Amidophenol übergeführt. Übergießt man Nitrosophenol und granuliertes Zinn mit Wasser und setzt dann ein wenig Salzsäure hinzu, so wird es beim Umschütteln ohne jede Gasentwickelung unter starker Erwärmung zu Amidophenol reduziert. Um die Reaktion ganz zu Ende zu führen, setzt man zuletzt mehr Salzsäure hinzu und erwärmt kurze Zeit bis zum Kochen, entfernt dann das Zinn auf die übliche Weise und erhält so große, farblose Kristalle von salzsaurem Isoamidophenol. Aus der wässerigen Lösung fällt kohlensaures Kali das Amidophenol in farblosen, glänzenden, kleinen Kristallen, die sich sehr schnell bräunen.

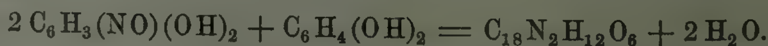
Das Nitrosophenol verhält sich also genau so, wie die einzigen mit Sicherheit bekannten Nitrosoverbindungen, in denen NO an Kohlenstoff gebunden ist, nämlich wie die von dem Einen von uns beschriebene Violursäure und Nitrosomalonsäure. In der Tat geht die Violursäure (Nitrosomalonylharnstoff) durch Behandeln mit Salpetersäure in Dilitursäure (Nitromalonylharnstoff) und durch Reduktion in Uramil (Amidomalonylharnstoff) über.

Außer diesen beiden typischen Reaktionen gibt das Nitrosophenol noch Veranlassung zu vielen anderen interessanten Erscheinungen. Am auffallendsten ist sein Verhalten gegen Phenol. Löst man es im Überschuß von letzterem auf und bringt dann wenig konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Masse schön dunkel kirschrot und gibt dann, mit Wasser und Kalilauge versetzt, eine prachtvoll blaue Flüssigkeit: die Liebermannsche Reaktion. Auf diesem Wege wird es unzweifelhaft gelingen, die schönen, von Liebermann entdeckten Farbstoffe aufzuklären, für jetzt sei nur bemerkt, daß die Reaktion höchst wahrscheinlich so vor sich geht:



$$N \lessgtr {C_6H_4OH \atop O} + C_6H_5(OH) = N \begin{cases} C_6H_4(OH) \\ C_6H_4(OH) \\ OH \end{cases}$$

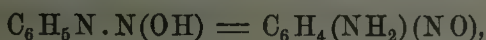
Der so entstandene farblose Körper gibt dann vermutlich durch Oxydation oder weitere Kondensation den Farbstoff. Weselskys Diazoresorcin entsteht offenbar in ähnlicher Weise aus Nitrosoresorcin und Resorcin:



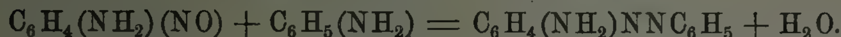
$$2\,C_6H_3(NO)(OH)_2 + C_6H_4(OH)_2 = C_{18}N_2H_{12}O_6 + 2\,H_2O.$$

Auch die Bildung des Amidoazobenzols aus Diazoamidobenzol läßt sich leicht durch das Auftreten eines Nitrososubstitutionsproduktes erklären, wenn man annimmt, daß das Diazobenzol sich in das isomere Nitroso-

anilin umlagert, welches dem oben beschriebenen dimethylierten Nitrosoanilin entspricht, und nachher auf das vorhandene Anilin einwirkt. Dem Stande unserer Kenntnisse entsprechen folgende Formeln:



$$C_6H_5N.N(OH) = C_6H_4(NH_2)(NO),$$



$$C_6H_4(NH_2)(NO) + C_6H_5(NH_2) = C_6H_4(NH_2)NNC_6H_5 + H_2O.$$

In der vorigen Mitteilung haben wir gesagt: „Nitrosophenol kann also bei Gegenwart von Salpetersäure nicht existieren, und es erklärt sich dadurch der eigentümliche Umstand, daß salpetrigsäurehaltige Salpetersäure mit Phenol nicht Nitrosophenol liefert." Dem ist jetzt noch hinzuzufügen: „Nitrosophenol kann bei Gegenwart von starken Säuren auch nicht neben Phenol existieren", um die Bedingungen zu erhalten, unter denen Nitrosophenol direkt mit Phenol und salpetriger Säure dargestellt werden kann.

In der Tat gelingt es nach folgender Vorschrift leicht, aus Phenol Nitrosophenol zu machen und zwar so gut wie quantitativ, wenn man die notwendigen Verluste berücksichtigt.

5 Tle. Phenol und 20 Tle. salpetrigsaures Kali werden in 1000 Tln. Wasser gelöst, mit Eiswasser möglichst abgekühlt und mit 10 bis 12 Tln. mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnter gewöhnlicher Essigsäure in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt. Nach 12- bis 16 stündigem Stehen filtriert man die braune Flüssigkeit von einer geringen Menge ausgeschiedener Harztröpfchen ab und extrahiert mit Äther. Die dunkel grüngelbe ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten reichliche Mengen von Nitrosophenol. Würde man den Äther abdestillieren, so könnte noch unzersetzt vorhandenes Phenol und vom Äther aufgenommene salpetrige Säure zersetzend einwirken, wie oben angegeben ist, und dies ist offenbar auch der Grund gewesen, weshalb frühere Versuche verschiedener Experimentatoren kein Resultat gegeben haben. Es wurde daher der ätherische Auszug mit konzentrierter Natronlauge geschüttelt, die breiartige, rotbraune Nadeln enthaltende Masse auf Tonplatten gebracht und darauf gelassen, bis alle Flüssigkeit eingesaugt war. Etwa vorhandenes Phenol, salpetrige und Salpetersäure werden auf diese Weise entfernt, und es hinterbleibt beinahe reines Nitrosophenolnatrium. Das Natronsalz wird darauf in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure das Nitrosophenol ausgefällt und etwas ausgewaschen. Der Niederschlag wird in heißem Wasser schnell gelöst, die Flüssigkeit abfiltriert, erkaltet und mit Äther extrahiert. Beim Abdestillieren desselben hinterbleibt eine reichliche Menge von reinem Nitrosophenol.

Die Vorgänge, welche bei der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Phenol in der Kälte stattfinden, erklären sich jetzt auch vollständig. Bekanntlich entstehen dabei drei Produkte: flüchtiges Nitrophenol, Isonitrophenol und harzartige Materien, welche von kochender Salpetersäure schließlich in Pikrinsäure übergeführt werden können. Nach dem Obigen ist es wahrscheinlich, und es soll durch den Versuch

kontrolliert werden, daß salpetrigsäurefreie Salpetersäure nur flüchtiges Nitrophenol liefert, während die salpetrige Säure Nitrosophenol, das der Hydrochinonstellung entpricht, erzeugt. Dieses Nitrosophenol wird einerseits von Salpetersäure in Isonitrophenol umgewandelt, andererseits gibt es unter gleichzeitiger Einwirkung von noch unzersetztem Phenol harzartige, braune Substanzen, die vermutlich mit den Liebermannschen Farbstoffen in Zusammenhang stehen.

Wir sind damit beschäftigt, das Nitrosophenol einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen, und beabsichtigen auch die Nitrosoderivate der anderen Phenole darzustellen.

---

83. Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin.

(Straßburg; Ber. 7, 1638 [1874].)

Die Entdeckung einer größeren Anzahl aromatischer Nitrosoverbindungen (es werden augenblicklich in dem hiesigen Laboratorium Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenol, Nitrosonaphtol und Nitrosoresorcin untersucht) hat die Existenz der einfachsten Glieder dieser Gruppe, des Nitrosobenzols und des Nitrosonaphtalins, in hohem Grade wahrscheinlich gemacht. Obgleich es mir nun beim ersten Anlaufe nicht gelungen ist, das Nitrosobenzol zu isolieren und das Nitrosonaphtalin im Zustande vollständiger Reinheit darzustellen, habe ich mich doch zu einer vorläufigen Mitteilung der unfertigen Untersuchung entschlossen, weil ich glaube, daß schon die Nachricht von der Existenz dieser Verbindungen für viele von Interesse sein wird.

Das Nitrosobenzol kann nicht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzol dargestellt werden, weil diese Körper nicht aufeinander reagieren; auch die Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure ist ohne Nutzen, weil sich dabei Sulfosäuren bilden. Man hat daher schon mehrfach zu den Chlor- und Bromverbindungen des Stickoxyds seine Zuflucht genommen, jedoch ohne ein besseres Resultat zu erzielen.

Das Gelingen dieses Versuchs setzt voraus, daß das Nitrosobenzol weder von Brom, noch von Bromwasserstoff angegriffen wird, eine Annahme, die mir nach den sonstigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Nitrosokörper ziemlich unwahrscheinlich erschien. In der Tat konnte ich durch Einwirkenlassen von NOBr auf Benzol ebensowenig wie frühere Forscher Nitrosobenzol darstellen, machte dabei aber eine Beobachtung, die auf den richtigen Weg geführt hat. NOBr wirkt auf Benzol nur sehr langsam ein, in der Wärme schneller, unter Bildung von Brombenzol, ebenso im Sonnenlicht, wobei eine starke NO-Entwickelung, vermutlich auf Dissoziation beruhend, stattfindet; operiert man aber in der Kälte und nimmt von Zeit zu Zeit eine Probe, so tritt ein Punkt ein, wo nach dem Verdunsten des Broms ein starker, senföl-

artiger Geruch auftritt, der nach einiger Zeit wieder verschwindet, um dem des Brombenzols Platz zu machen. Infolge dieser Beobachtung wurden Bedingungen gewählt, unter denen weder Br noch BrH auftreten können.

Nitrosobenzol.

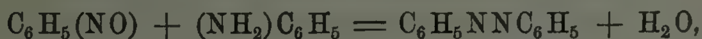
Bringt man eine Lösung von NOBr in Benzol in eine Lösung von Quecksilberphenyl in Benzol, im Verhältnis von je einem Molekül, so färbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von farblosen Kristallen — wahrscheinlich Quecksilberphenylbromür — grün und nimmt den oben erwähnten senfölartigen Geruch an. Die abfiltrierte Lösung gab nach dem Überdestillieren mit Wasserdampf eine schön grüne Flüssigkeit von scharfem Geruch, aus der die grüne Substanz aber nicht isoliert werden konnte, weil ein Teil mit dem Benzol überdestilliert, während der Rest sich zu zersetzen scheint.

Die grüne Flüssigkeit zeigte nun folgende Reaktionen.

Mit Zinn und Salzsäure bildet sich Anilin. Erwärmt man mit essigsaurem Anilin kurze Zeit gelinde, so tritt rotgelbe Färbung ein, und man erhält verhältnismäßig beträchtliche Mengen von Azobenzol. Verdünnte Alkalien zerstören die grüne Farbe und den Geruch nicht, konzentrierte Salzsäure zersetzt den Körper unter gelbroter, konzentrierte Schwefelsäure unter intensiv rotvioletter Färbung. Aus der Bildung des Anilins und des Azobenzols, welche folgenden Gleichungen entspricht:



$$C_6H_5(NO) + 2\,H_2 = C_6H_5(NH_2) + H_2O,$$



$$C_6H_5(NO) + (NH_2)C_6H_5 = C_6H_5NNC_6H_5 + H_2O,$$

geht allein mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß in der grünen Flüssigkeit Nitrosobenzol enthalten ist, welches nach folgender Gleichung entstanden sein kann:



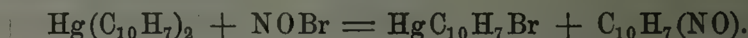
$$Hg(C_6H_5)_2 + NOBr = Hg(C_6H_5)Br + C_6H_5(NO).$$

Daß das als Lösungsmittel dienende Benzol hierbei keine Rolle gespielt hat, wurde dadurch konstatiert, daß die beschriebenen Vorgänge ebenso bei Anwendung von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff stattfinden. Auch das Brom ist unwesentlich, wie daraus hervorgeht, daß NOCl auf Quecksilberphenyl genau ebenso einwirkt. Zu diesen Versuchen eignet sich die Verbindung $SnCl_4 + 2\,NOCl$ vorzüglich, welche sich bekanntlich mit der größten Leichtigkeit durch Überleiten der Dämpfe von Königswasser über Zinnchlorid in großen, gelben Kristallen darstellen läßt. Dieser Körper löst sich ohne Zersetzung in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln, allerdings nur in geringer Menge. Um damit Nitrosobenzol darzustellen, gibt man eine Auflösung desselben zu einer Lösung von Quecksilberphenyl, bis ein weiterer Zusatz die entstandene grüne Farbe in Braun umändert. Die Wirkung ist glatter als die des NOBr; indessen geht dabei ein

Teil des Quecksilberphenyls verloren, da das in der Verbindung enthaltene Zinnchlorid ebenfalls auf diesen Körper einwirkt.

Nitrosonaphtalin.

Zur Darstellung des Nitrosonaphtalins wurde Quecksilbernaphtyl in 50 Tln. Schwefelkohlenstoff in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen mit einem bei —20⁰ mit NO gesättigten Gemisch von Brom mit Schwefelkohlenstoff versetzt, und zwar in einem folgender Gleichung entsprechenden Verhältnis:



$$Hg(C_{10}H_7)_2 + NOBr = HgC_{10}H_7Br + C_{10}H_7(NO).$$

Die braune Farbe des NOBr geht dabei sogleich in eine bräunlichgrüne über, und nach dem Abdestillieren des größten Teils des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich eine große Menge von Kristallen — vermutlich $C_{10}H_7HgBr$ — ab. Die Mutterlauge liefert nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs gelbe, schnell rotbraun werdende Warzen, die von einem wahrscheinlich aus $C_{10}H_7Br$ bestehenden Öle abgepreßt, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Die so erhaltenen braunen, zu Warzen vereinigten Kristalle enthalten noch eine beträchtliche Menge von Quecksilberverbindungen und wurden, um sie davon zu befreien, in sehr wenig heißem Benzol gelöst und die Lösung mit Ligroin versetzt, bis nichts mehr gefällt wurde. Die abfiltrierte Flüssigkeit hinterließ beim Verdunsten gelbe, an der Luft sich schnell rot färbende Warzen, die kein Quecksilber enthielten. Die Analyse ergab folgende Zahlen: C 78,3 Proz., berechnet 76,4; H 5,7 Proz., berechnet 4,5; N 8,18 Proz., berechnet 8,9, welche, wie man sieht, auf eine Verunreinigung mit einem wasserstoffreichen Kohlenwasserstoff, vielleicht mit festgehaltenem Ligroin, deuten, indessen, zusammengehalten mit den Eigenschaften, keinen Zweifel aufkommen lassen, daß der Körper Nitrosonaphtalin ist. Die Substanz schmilzt bei 84^0, zersetzt sich bei etwa 134^0 unter starker Gasentwickelung und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter Verbreitung eines scharfen Geruches, der dem des Nitrosobenzols täuschend ähnlich ist und auch an den Geruch des sich mit Wasserdämpfen verflüchtigenden Nitrosodimethylanilins erinnert. Mit Anilin verbindet sich das Nitrosonaphtalin sofort zu einer roten Substanz, in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit kirschroter Farbe, von Alkalien und Säuren wird es beim Erwärmen zersetzt, in Phenol gelöst, gibt es auf Zusatz von Schwefelsäure eine blaue Färbung, kurz lauter Erscheinungen, welche auf ein Nitrosoderivat deuten. Ich bin mit der weiteren Verfolgung des Gegenstandes beschäftigt und hoffe, bald genauere Angaben über diese merkwürdigen Körper machen zu können.

---

89 bis 95 u. 97 bis 99a. Untersuchungen über die aromatischen Nitrososubstitutionsprodukte.

(Straßburg; Ber. 8, 614 [1875].)

I.

89. Über aromatische Nitrososubstitutionsprodukte.

Im folgenden sind die Resultate niedergelegt, welche im hiesigen Laboratorium während des vergangenen Winters bei der weiteren Verfolgung der von Caro und mir [1]) begonnenen Untersuchung der Nitrososubstanzen aus der aromatischen Gruppe erzielt worden sind. Die in Angriff genommenen Nitrosoderivate des Dimethyl- und Diäthylanilins, des Phenols, Naphtols und des Resorcins können sämtlich durch direkte Einwirkung der salpetrigen Säure erhalten werden. Die Nitrosogruppe tritt in der Regel nur einmal ein, beim Resorcin dagegen zweimal. Alle Körper aus dieser Gruppe zeigen das a. a. O. als typisch bezeichnete Verhalten, durch Oxydation in Nitro-, durch Reduktion in Amidosubstanzen überzugehen. Sie sind sehr reaktionsfähig, im reinen Zustande aber vollkommen beständig. Ihr Verhalten ist nicht so gleichförmig wie das der Nitrokörper; das Binitrosoresorcin steht ziemlich isoliert da, aber auch die übrigen sind untereinander in vielen Punkten verschieden. So ist z. B. das Nitrosophenol ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es tiefgreifende Zersetzungen erfährt, während das Nitrosonaphtol und das Nitrosodimethylanilin verhältnismäßig beständige Verbindungen sind.

Die Nitrosoderivate des Dimethylanilins, des Phenols und Naphtols geben mit den aromatischen Basen und Phenolen molekulare Verbindungen, welche durch Schönheit der Farbe und Kristallisationsfähigkeit auffallen und in ihrem Verhalten den Pikrinsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe gleichen.

Besonderes Interesse verdient ferner die Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol und das Verhalten der Nitrosoderivate gegen aromatische Basen. Über diese Punkte soll nächstens eingehender berichtet werden.

II.

90. Über das Nitrosonaphtalin.

Das Studium des Nitrosobenzols und des Nitrosonaphtalins ist nicht weitergeführt, jedoch ist es gelungen, den letzteren Körper im Zustande völliger Reinheit darzustellen. Das nach der mitgeteilten Vorschrift [2]) erhaltene Rohprodukt wurde zur Reinigung in Benzol gelöst, mit Ligroin

[1]) Ber. 7, 809, 963, 1638. — [2]) Ber. 7, 1639.

gefällt, das Filtrat im Kohlensäurestrom bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur abgedunstet. Die erhaltene, noch quecksilberhaltige Masse wurde noch einmal in Chloroform gelöst und sonst ebenso behandelt, und dies Verfahren zum dritten Male nach dem Lösen des erhaltenen Produktes in Chloroform angewendet. Der bei diesen drei Operationen nach dem Verdunsten zurückbleibende, gelbrote, kristallinische Rückstand wurde außerdem jedesmal schnell mit Ligroin gewaschen und das anhaftende Ligroin sofort durch einen Kohlensäurestrom entfernt. Alle diese Operationen genügten noch nicht, die Verunreinigungen zu entfernen, es war noch etwas Quecksilber und eine rote, schmierige Substanz zugegen. Die Masse wurde daher noch einmal in Aceton gelöst, die Flüssigkeit von einem quecksilberhaltigen Rückstand abfiltriert und bei gewöhnlicher Temperatur im Kohlensäurestrom abgedunstet. Bei einer gewissen Konzentration trat die Abscheidung schwerer, gelber, körniger Kristalle ein. Die Operation wurde unterbrochen, als dunkler gefärbte Körner gebildet wurden, und das erhaltene rein gelbe Produkt analysiert:

0,231 g Substanz gaben 0,646 g CO_2 und 0,099 g H_2O. Für $C_{10}H_7(NO)$: C ber. 76,45 Proz., gef. 76,27 Proz.; H ber. 4,46 Proz., gef. 4,76 Proz.

Eine Stickstoffbestimmung konnte mit dieser Substanz nicht vorgenommen werden, weil der Rest durch einen Unglücksfall verloren ging; es ist dies indessen nicht von Belang, weil die noch etwas verunreinigte Substanz 8,1 Proz. N, anstatt der geforderten 8,9 Proz. gegeben hatte. Die Substanz schmolz bei 89°, a. a. O. war der Schmelzpunkt der unreinen 84° angeführt, im übrigen verhielt sie sich wie diese.

III.

91. Conrad Schraube: Über Nitrosodimethylanilin.

Darstellung des Nitrosodimethylanilins. Zu der in diesen Berichten in einer früheren Mitteilung [1]) gegebenen Darstellungsweise des salzsauren Nitrosodimethylanilins ist eine kleine Abänderung nachzutragen, insofern als die Anwendung einer geringeren Menge des Alkohol-Salzsäuregemisches als günstiger, der Zusatz eines kleineren Überschusses an Amylnitrit als ausreichend sich erwiesen hat.

Als das beste Verhältnis hat sich das folgende herausgestellt: 50 Tle. Dimethylanilin, 100 Tle. konzentrierte Salzsäure und 600 Tle. eines Gemisches von 1 Vol. Salzsäure mit 2 Vol. Alkohol zusammengebracht, werden mit Eis gekühlt und mit 75 Tln. Amylnitrit von 0° versetzt, im übrigen wird, wie in dem genannten Bericht angegeben, verfahren.

Für das freie Nitrosodimethylanilin ist noch der analytische Beleg nachträglich zu geben und die frühere Angabe des Schmelzpunktes zu

[1]) Ber. 7, 963.

berichtigen, welcher bei dem ganz reinen Material bei 85° gefunden wurde.

Die Formel: $C_6H_4NO.N(CH_3)_2$ verlangt: C 64,00; H 6,66; N 18,66; gefunden wurde: C 64,06; H 6,88; N 18,72.

Von den Salzen des Nitrosodimethylanilins wurde außer dem als Ausgangspunkt dienenden salzsauren das salpetersaure und schwefelsaure durch Zusatz der verdünnten Säuren zu einer ätherischen Lösung der Base, das pikrinsaure und das saure und neutrale oxalsaure Salz durch Mischen der ätherischen Lösungen dargestellt.

Das salpetersaure Salz, aus Wasser umkristallisiert, bildet konzentrisch gruppierte, sehr lange, gelbe Nadeln mit starkem Seidenglanz.

Das schwefelsaure Salz kristallisiert aus Wasser in schwefelgelben, mattglänzenden Kristallen. Eine Schwefelsäurebestimmung ergab 39,69 Proz. SO_4H_2, wonach die Zusammensetzung des Salzes $C_6H_4NON(CH_3)_2.H_2SO_4$ ist, welche 39,52 Proz. SO_4H_2 erfordert.

Das pikrinsaure Salz kristallisiert aus Wasser in feinen, bräunlich gelben, stark glänzenden Blättchen, aus Alkohol in bräunlich gelben Nadeln.

Das saure oxalsaure Salz, aus Holzgeist unter Zusatz eines geringen Überschusses von Oxalsäure kristallisiert, bildet sehr schöne, prismatische Kristalle von honiggelber Farbe.

Durch Waschen mit Äther von der mit der Mutterlauge anhängenden Oxalsäure befreit, haben sie die Zusammensetzung:

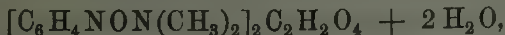


$$C_6H_4NON(CH_3)_2.C_2H_2O_4,$$

gefunden C 49,84; H 5,3; berechnet C 50,00; H 5,00.

Das neutrale oxalsaure Salz ist durch seine scharf ausgeprägte Kristallform ausgezeichnet und durch braunrote Farbe von den anderen Salzen des Nitrosodimethylanilins unterschieden. Man erhält es am besten aus Holzgeist kristallisiert unter Zusatz von etwas freiem Nitrosodimethylanilin, welches nach der Kristallisation mit Äther leicht abzuwaschen ist. Das Salz enthält 2 Mol. Kristallwasser, wie aus der Analyse und aus der Wasserbestimmung hervorgeht.

Gefunden wurde: C 50,79; H 6,20; die Formel:



$$[C_6H_4NON(CH_3)_2]_2C_2H_2O_4 + 2H_2O,$$

verlangt: C 50,70; H 6,10. Kristallwasser gefunden 8,1; berechnet 8,45.

Herr Bodewig hatte die Güte, die Kristalle zu messen. Als Resultat der Untersuchung teilt er mir folgendes mit:

„Kristallform monoklin.

$$a:b:c = 1,6555:1:0,8384.$$

Achsenschiefe: 84° 9′.

Glänzende, kurz säulenförmig ausgebildete Kristalle; von den Pyramidenflächen meist nur eine einzige am oberen Ende vorhanden."

Additionsprodukte.

Das Nitrosodimethylanilin hat eine große Neigung, mit anderen Körpern Additionsprodukte zu geben, die jedoch meist sehr leicht wieder in ihre Komponenten zerfallen.

Anilin und Nitrosodimethylanilin. Durch gelindes Erwärmen von gleichen Teilen Anilin und Nitrosodimethylanilin mit dem fünffachen Gewicht Alkohol erhält man eine grüne Lösung, aus der beim Erkalten dunkel stahlblaue Kristalle in großen Massen anschießen. Diese lassen sich aus Alkohol nur bei Gegenwart von überschüssigem Anilin ohne Zersetzung umkristallisieren; aus Benzol dagegen erhält man leicht, auch ohne jenen Zusatz, prachtvolle Kristalle der reinen Verbindung. Die Analyse ergab C 66,90; H 6,86; N 17,53, woraus sich die Formel $[C_6H_4NON(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_5NH_2$ berechnet; diese verlangt: C 67,18; H 6,87; N 17,81.

Herr Groth hatte die Güte, diesen Körper kristallographisch zu untersuchen. Er teilt über die in Gemeinschaft mit Herrn Bodewig angestellten Messungen folgendes mit:

„Kristallform monoklin.

$$a:b:c = 2{,}0825:1:1{,}5618,$$
$$\beta = 47^\circ 6'.$$

Lang oder kurz prismatische Kristalle, oft tafelförmig nach einem der beiden Flächenpaare von ∞P.

Oberflächenfarbe dunkel stahlblau, im durchfallenden Lichte chromgrün. Mit dem Dichroskop untersucht, zeigen die Platten nach ∞P ein smaragdgrünes und ein dunkel rotbraunes Bild.“

Paratoluidin und Nitrosodimethylanilin. Der Anilinverbindung entsprechend wurde auch ein Toluidinkörper erhalten, welcher, aus Aceton umkristallisiert, leicht sehr große, stahlblaue Kristalle selbst auf dem Uhrglase von mehr als 1 g Schwere bildet, deren Messung jedoch auch an den kleineren und bestausgebildeten wegen der stets vorhandenen Krümmung der Flächen nicht möglich war. Die Verbindung, aus Aceton umkristallisiert, zeigt die dem Anilinkörper entsprechende Zusammensetzung. Gefunden wurde: C 67,52; H 6,10; die Formel $[C_6H_4NON(CH_3)_2]_2 \cdot C_7H_7NH_2$ verlangt: C 67,81; H 7,12.

Dimethylanilin und Nitrosodimethylanilin. Die Verbindung mit Dimethylanilin, wie der Anilinkörper dargestellt, kristallisiert aus Benzol in sehr schönen, hellgrünen, glänzenden Kristallen, welche jedoch an der Luft sofort trübe werden und infolgedessen nicht meßbar sind. Die Analysen ergaben keine übereinstimmenden Zahlen.

Phenol und Nitrosodimethylanilin. Eine Phenolverbindung erhält man durch Mischen von 3 Tln. (2 Mol.) Nitrosodimethylanilin mit 2 Tln. (1 Mol.) Phenol unter Zusatz von Wasser, wobei ein brauner Brei entsteht, welcher, in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, beim Er-

kalten in feinen, braunen Nadeln erhalten wird; diese, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet, geben bei der Verbrennung folgende Zahlen: C 66,48; H 6,59; N 14,52, woraus sich die Formel $[C_6H_4NON(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_6O$ berechnet, welche verlangt: C 67,00; H 6,59; N 14,21.

Die Phenolverbindung, längere Zeit auf 70° erhitzt, verliert fast vollständig alles Phenol, es bleibt Nitrosodimethylanilin zurück.

Silbernitrat und Nitrosodimethylanilin. In einer alkoholischen Lösung von Nitrosodimethylanilin erzeugt eine wässerige Lösung von Silbernitrat nach kurzer Zeit einen reichlichen, kristallinischen Niederschlag, nach dem Abfiltrieren der Mutterlauge, Auswaschen mit verdünntem Alkohol und Umkristallisieren des Kristallbreies aus Alkohol oder Wasser von ungefähr 25°, erhält man die reine Verbindung in kleinen, dunkelblauen, im durchfallenden Licht roten, stark glänzenden Kristallen.

Eine Silberbestimmung ergab 22,84 Ag; die Formel: $[C_6H_4NON(CH_3)_2]_2 \cdot AgNO_3$ verlangt 22,98 Ag.

Reduktionsprodukte.

Phenylendimethyldiamin. $C_6H_4NH_2N(CH_3)_2$. Salzsaures Nitrosodimethylanilin, mit Zinn und Salzsäure behandelt, löst sich zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich gleichzeitig farblose Kristalle einer Zinnverbindung abscheiden, welche zum Teil noch gelöst bleibt. Löst man die Kristalle in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff bis zur völligen Ausfällung des Zinns ein, so erhält man nach dem Eindampfen zur Sirupdicke nach dem Erkalten farblose Kristalle von salzsaurem Phenylendimethyldiamin. Die Reduktion verläuft also:



$$C_6H_4NON(CH_3)_2 + H_4 = C_6H_4NH_2N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Die Kristalle sind sehr hygroskopisch. In konzentrierter Salzsäure gelöst, mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, geben sie eine beständige Platinverbindung, deren Analyse folgende Zahlen ergab: Pt 35,95; C 17,90; H 2,70, woraus die Formel:



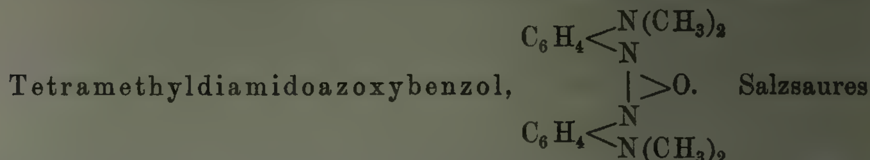
$$C_6H_4NH_2N(CH_3)_2 \cdot 2\,HCl \cdot PtCl_4$$

sich berechnet, welche verlangt: Pt 35,99; C 17,50; H 2,55.

Die Darstellung des freien Phenylendimethyldiamins gelingt am besten durch Zersetzung einer konzentrierten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes durch eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron, wobei ein schmutzig grauer Niederschlag erhalten wird, welcher beim Schütteln mit Äther sich vollkommen mit roter Farbe löst. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum bleibt eine durchsichtige, feste Masse von rötlicher Farbe und kristallinischer Struktur zurück, welche sehr bald sich zu zersetzen beginnt, wobei sie trübe wird und eine schwärzliche Färbung annimmt. In Alkohol und Äther leicht löslich.

Aus der ätherischen Lösung der freien Base wurden das salpetersaure und schwefelsaure Salz erhalten durch Ausschütteln mit den

verdünnten Säuren; beide sind sehr leicht in Wasser löslich und zersetzen sich bald, in frischem Zustande bilden sie farblose, dünne Blättchen.



Tetramethyldiamidoazoxybenzol, $\begin{matrix} C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{N} \\ \mid>O. \\ C_6H_4<^{N}_{N(CH_3)_2} \end{matrix}$ Salzsaures Nitrosodimethylanilin, mit dem mehrfachen Gewicht alkoholischer Kalilauge gelinde erwärmt, gibt einen dicken Brei braunroter Kristalle; nach dem Absaugen der Lauge, Auswaschen mit kaltem Wasser, worin der entstandene Körper fast unlöslich ist, und Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol erhält man denselben rein. Aus der alkoholischen, unter Druck bewirkten Lösung gewinnt man ihn in braunen, stark glänzenden Nadeln.

Die Analyse ergab die Zahlen: C 67,80; H 7,10; N 19,61, woraus sich die obige Formel ableitet, dieselbe verlangt: C 67,6; H 7,04; N 19,72. Die Verbindung ist in Wasser, Holzgeist, Äther, Essigäther und Ligroin schwer, in heißem Benzol und Alkohol leichter löslich. Chloroform nimmt davon schon ohne Erwärmen reichlich auf. Durch alkoholisches Schwefelammon, schweflige Säure und Natriumamalgam wird der Azoxykörper nicht verändert, Zinn und Salzsäure reduzieren ihn leicht zu Phenylendimethyldiamin, dessen Platinverbindung analysiert wurde. Gefunden Pt 36,10, berechnet Pt 35,99.

Das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz erhält man leicht durch Lösen der Base in den mit wenig Wasser verdünnten Säuren und Ausfällen durch Alkohol-Äther. Sie werden so in bräunlich gelben, sehr glänzenden Blättchen erhalten, welche durch Wasser vollständig in Base und freie Säure gespalten werden. Im übrigen sind die Salze wie die freie Base sehr beständig. Das salzsaure Salz gibt noch in äußerst verdünnten sauren Lösungen mit Platinchlorid einen Niederschlag, der, je nachdem das letztere in größerem oder geringerem Überschuß vorhanden ist, eine verschiedene Zusammensetzung hat. Ganz rein wurde keiner der beiden Körper erhalten. Die Formel $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ erfordert Pt 27,60; C 26,88; H 3,36; gefunden wurde: Pt 26,45; C 28,00; H 3,77.

Der zweite Körper, bei größerem Überschuß von Platinchlorid, scheint die Zusammensetzung: $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2HCl \cdot 2PtCl_4 + H_2O$ zu haben; gefunden wurde: Pt 37,10, während obige Formel 37,47 verlangt.

Oxydationsprodukte.

Nitrodimethylanilin, $C_6H_4NO_2N(CH_3)_2$. Die Überführung der Nitrosogruppe des Nitrosodimethylanilins in die Nitrogruppe gelingt einmal durch Einwirkung von Ferridcyankalium in alkalischer Lösung, besser aber vermittelst einer Lösung von Kaliumpermanganat. Man

versetzt die wässerige Lösung des salzsauren Nitrosodimethylanilins mit einem Überschuß von Kaliumpermanganat, läßt einige Stunden unter öfterem Umschütteln stehen und zieht mit Äther aus, so lange dieser deutlich gelb gefärbt erscheint; der Äther wird zum größten Teil abdestilliert, die konzentrierte Lösung zur Kristallisation gestellt; es bleiben ziemlich große, schwefelgelbe Kristalle zurück, welche nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol-Äther rein sind.

Die Formel $C_6H_4NO_2N(CH_3)_2$ verlangt: C 57,83; H 6,02; N 16,86; gefunden wurde: C 57,60; H 6,03; N 16,55.

Der Schmelzpunkt liegt bei 169°. Der Körper hat noch basische Eigenschaften und gibt mit Salzsäure ein kristallisierendes Salz. Durch Kalilauge wird er nicht zersetzt.

Binitrodimethylanilin, $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$. Salpetersäure wirkt auf Nitrosodimethylanilin äußerst leicht oxydierend und substituierend zugleich, und zwar gibt die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure bei sehr gelindem Erwärmen stets Binitrodimethylanilin. Man darf das Erwärmen jedoch nur bis zur eintretenden Reaktion fortsetzen, widrigenfalls die Zersetzung weiter geht und ein nicht kristallisierbares Öl erhalten wird. Verfährt man jedoch vorsichtig, so gewinnt man in wenigen Minuten eine körnige Masse von schmutzig gelber Farbe oder auch ein braunes Öl, welches jedoch schon beim Abkühlen der Flüssigkeit erstarren muß. Man extrahiert mit Äther, läßt diesen verdunsten und kristallisiert mehrfach aus Alkohol-Äther um, worauf man den Körper rein erhält.

Die Analyse ergab: C 45,33; H 4,26; N 20,40. Die obige Formel verlangt: C 45,49; H 4,26; N 19,90. Das Binitrodimethylanilin bildet große, gelbe Kristalle, welche bei 73,5° schmelzen.

Versuche zur Gewinnung eines Reduktionsproduktes aus Binitrodimethylanilin wurden bisher nicht angestellt.

IV.

92. Adolph Kopp: Über das Nitrosodiäthylanilin.

Das Diäthylanilin gibt bei der Behandlung mit Amylnitrit, Alkohol und Salzsäure ebenso leicht wie das Dimethylanilin eine Nitrosoverbindung, nur ist die Isolierung derselben etwas umständlicher, weil das bei der Darstellung entstehende salzsaure Salz sich wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol nicht abscheidet.

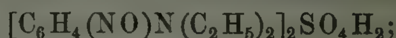
Man läßt das Gemisch, welches wie zur Darstellung der Methylverbindung bereitet wird, einige Stunden stehen, schüttelt die klare, braungelbe Flüssigkeit zur Entfernung der Amylverbindungen mit Äther versetzt mit überschüssigem kohlensaurem Natron in wässeriger Lösung und extrahiert von neuem mit Äther. Setzt man nun zu der so erhaltenen ätherischen Lösung von Nitrosodiäthylanilin vorsichtig ein Gemisch von absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure, so

scheidet sich das schwefelsaure Salz in gelben Nadeln ab. Dies wird mit Äther-Alkohol ausgewaschen, getrocknet, in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit kohlensaurem Natron versetzt; es scheidet sich dann die Basis in grünen Blättern ab und wird durch Umkristallisieren derselben aus Äther vollständig rein erhalten.

Die Formel $C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2$ verlangt: C ber. 67,4, gef. 67,3; H ber. 7,3, gef. 7,5.

Das Nitrosodiäthylanilin kristallisiert aus Äther in großen, grünen Prismen, die bei 84° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen; es ist leicht in Alkohol und Äther, schwer in Wasser löslich und gleicht in seinem Verhalten ganz der Methylverbindung. Die Salze sind gelb und leichter in Wasser oder in Alkohol löslich als die der Methylbase.

Das schwefelsaure Salz hat die Zusammensetzung:



$$[C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2]_2SO_4H_2;$$

S ber. 7,0, gef. 7,4.

Das pikrinsaure Salz kristallisiert leicht. Für



$$C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH:$$

C ber. 47,1, gef. 46,9; H ber. 4,2, gef. 4,2.

Die Platinverbindung $[C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2, HCl]_2PtCl_4$; Pt ber. 25,7, gef. 25,7.

Das Nitrosodiäthylanilin gibt mit Anilin usw. ebenfalls die von Schraube entdeckten Doppelverbindungen.

Das Nitrosodiäthylanilin ist von Wichtigkeit als Quelle für reines Diäthylamin. Diese Base wird nämlich ebenso und unter denselben Bedingungen wie die Methylverbindung in Nitrosophenol und Diäthylamin gespalten. Will man bloß Diäthylamin darstellen, so kocht man das schwefelsaure Salz mit sehr verdünnter Natronlauge, bis kein Diäthylamin mehr entweicht, fängt alles Übergehende in Salzsäure auf, dampft zur Trockne, erwärmt mit festem Kali und sehr wenig Wasser, leitet das Diäthylamingas durch ein mit Baumwolle gefülltes Rohr, um Spuren von Anilin usw. zurückzuhalten. Wird das Nitrosophenol zu gleicher Zeit gewonnen, so müssen die bei der Beschreibung des Nitrosophenols angegebenen Vorsichtsmaßregeln und Verhältnisse eingehalten werden; man fängt dann das bei dem Eintragen des schwefelsauren Salzes in die Natronlauge und nachheriges kurzes Kochen entweichende Diäthylamin auf und verarbeitet die nach Extraktion mit Äther zurückbleibende, saure Flüssigkeit in zweckentsprechender Weise. Die Platinchloridverbindung des so erhaltenen Diäthylamins gab 35,30 Proz. Pt, die Theorie erfordert 35,35 Proz.

V.

93. Edmund ter Meer: Über das Nitrosophenol.

Zur Darstellung des Nitrosophenols eignet sich die Zersetzung des Nitrosodimethylanilins besser als die direkte Bildung aus Phenol und

salpetriger Säure. Die für die erstere Methode von Baeyer und Caro gegebene Vorschrift hat sich auch bei Versuchen im Großen vollständig bewährt, nur muß man darauf sehen, daß das salzsaure Nitrosodimethylanilin möglichst rein und namentlich ganz frei von Alkohol zur Anwendung kommt. Das salzsaure Salz muß frisch bereitet, tüchtig mit Äther gewaschen und durch dreitägiges Liegen an der Luft und Umkrücken von jeder Spur Alkohol befreit sein. Man erhält dann nach der angegebenen Vorschrift ein Produkt von den Eigenschaften, wie sie Baeyer und Caro geschildert haben, dies ist aber noch kein reines Nitrosophenol, es haftet ein brauner Körper daran, der nicht durch Umkristallisieren entfernt werden kann. Zur Reinigung empfiehlt sich folgendes Verfahren. Die heiße Lauge, welche durch Eintragen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin in kochende sehr verdünnte Natronlauge erhalten ist, wird schnell abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, mit Äther extrahiert. Der Äther wird dann mit nicht überschüssigem verdünntem Ammoniak geschüttelt, die braune ammoniakalische Lösung mit CO_2 gesättigt und mit Tierkohle geschüttelt, bis eine abfiltrierte Probe durch eine Säure weiß gefällt wird. Die abfiltrierte, schön rotbraune Flüssigkeit wird nun in eiskalte verdünnte Schwefelsäure gegossen, der weiße, schwach gelblichgrüne Niederschlag abgesaugt und mit Äther aufgenommen. Aus der intensiv und rein gefärbten Lösung kristallisiert beim Verdunsten das Nitrosophenol in schwach bräunlichgrünen, konzentrisch vereinigten, großen Blättern. Die Ausbeute beträgt bei dem angegebenen Verfahren 35 bis 40 Proz. der theoretischen Menge. Das reine Nitrosophenol löst sich in heißem Wasser leichter als in kaltem und zwar mit hellgrüner Farbe, beim raschen Erkalten einer heiß gesättigten Lösung scheidet es sich in farblosen, kleinen Nadeln, bei langsamem in dendritisch verwachsenen Blättern von bräunlichgrüner Farbe aus. Kocht man die Lösung einige Zeit, so färbt sie sich braun und gibt dann braune Kristalle, wie die von den Entdeckern beschriebenen. Die reine Substanz läßt sich unverändert aufbewahren, im unreinen Zustande zersetzt sie sich aber schnell, indem sie erst braun und dann schwarz wird. In Äther, den Alkoholen und in Aceton ist sie leicht mit rein grüner Farbe löslich, in Eisessig schwerer, noch schwerer in den Kohlenwasserstoffen. Wässerige Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden nehmen das Nitrosophenol sehr leicht mit schön rotbrauner Farbe auf; durch Säuren wird es hieraus unverändert als amorpher, fast weißer Niederschlag gefällt.

Nitrosophenolnatrium. 1 Tl. Natrium wird in Alkohol gelöst und die Lösung in eine kalte, ätherische Lösung von 7 Tln. Nitrosophenol eingetragen. Die Natriumverbindung scheidet sich dann als schön mennigroter, amorpher Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit Äther und Trocknen im Vakuum die Zusammensetzung $C_6H_4(NO)ONa + 2H_2O$ besitzt. Aus Alkohol oder Aceton kristallisiert das Salz in schön roten, kurzen Nadeln von derselben Zusammen-

setzung (C ber. 39,8, gef. 39,6; H ber. 4,4, gef. 4,2; Na ber. 12,7, gef. 12,6 bis 12,7). Wasser löst das Salz äußerst leicht mit rotbrauner Farbe, die alkoholische Lösung ist in dicken Schichten rotbraun, in dünnen gelbgrün, in Aceton löst es sich mit blaugrüner Farbe, in Äther und den Kohlenwasserstoffen dagegen nicht. Der amorphe, mennigrote Niederschlag färbt sich an der Luft bei Gegenwart von Äther oberflächlich dunkelrot und wird kristallinisch, trocken ist derselbe beständig. Die Lösung des Salzes ist auffallenderweise beim Kochen beständig, selbst schwache Säuren fällen daraus Nitrosophenol, Kohlensäure dagegen nicht. Beim Erhitzen verpufft es gelinde.

Nitrosophenolkalium. Versetzt man eine ätherische Lösung von Nitrosophenol mit einer alkoholischen Kalilösung, so scheidet sich das Nitrosophenolkalium als amorpher, schön grüner Niederschlag ab. In feuchtem Zustande wird es leicht oberflächlich rot und kristallinisch. Das Nitrosophenolkalium kristallisiert aus Alkohol oder Aceton in blaugrünen, dünnen Tafeln, bisweilen auch in roten Kristallen, wahrscheinlich von anderem Wassergehalt. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie das Natronsalz, beim Erwärmen verpufft es.

Nitrosophenolammonium ist unbeständig, NH_3 fällt aus der ätherischen Lösung des Nitrosophenols einen grünen Niederschlag, der an der Luft das NH_3 ganz verliert.

Nitrosophenolbaryum ist wie die Kalium- und Natriumverbindung in Wasser sehr leicht löslich und schwer daraus durch Kristallisation in reinem Zustande zu erhalten. Dies erreicht man aber leicht durch Zusatz einer konzentrierten, wässerigen Lösung von 10 Tln. Barythydrat zu einer alkoholischen von 8 Tln. Nitrosophenol und Fällen mit Äther, wobei sich eine konzentrierte, wässerige Lösung des Salzes abscheidet. Setzt man zu dieser Alkohol und fällt von neuem mit Äther, so erhält man bei Wiederholung dieses Verfahrens das Barytsalz als schön roten, kristallinischen Niederschlag, der, bei 100° getrocknet, 35,8 Proz. Ba enthält. $[C_6H_4(NO)O]_2Ba$ verlangt 35,96 Proz. Ba. Das Salz kristallisiert aus Wasser in großen, schön roten Nadeln. Beim Erhitzen verpufft es.

Nitrosophenolsilber fällt beim Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung des Natronsalzes als brauner, amorpher Niederschlag. Kristallisiert wird es erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von 1 Tl. salpetersaurem Silber zu einer Lösung von 1 Tl. des Natronsalzes in 600 Tln. heißen Wassers gießt. Die Flüssigkeit bleibt kurze Zeit klar, bald beginnt die Abscheidung kleiner, schwarzvioletter Kristalle, welche im Sonnenlicht grünen Reflex zeigen und unter dem Mikroskop rotes Licht durchlassen.

Zusammensetzung $C_6H_4(NO)OAg + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	43,5	43,5 Proz.

Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von Nitrosophenolnatrium mit Lösungen der Salze der schweren Metalle entstehen amorphe Niederschläge von gelb- bis rot- oder schwarzbrauner Farbe. Beim Arbeiten in sehr verdünnten, heißen Lösungen erhält man häufig kristallinische Niederschläge (Silber- und Bleisalz). Salpetersaures Blei fällt in konzentrierter Lösung einen gelben, Quecksilber einen rotbraunen, beim Kochen braun werdenden Niederschlag; Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Kupfersalze geben braune Niederschläge. Basisch essigsaures Blei fällt Nitrosophenol aus der wässerigen Lösung gelb.

Um zu einem Äther des Nitrosophenols zu gelangen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen, ohne daß man zum gewünschten Ziel gelangte. Meist wurden nur schmierige, nach Aldehyd riechende Produkte erhalten. Setzt man zu einer gelinde erwärmten Lösung von Nitrosophenolkalium oder -natrium in Alkohol Jodmethyl im Überschuß zu, so wird die Farbe der Flüssigkeit bald heller, schließlich gelblich rot, und es scheiden sich beim Erkalten lange, prachtvoll rote Nadeln ab, die sich in Alkalien mit roter Farbe lösen und durch Säuren als amorpher, roter Niederschlag gefällt werden. Dieser Körper, welcher übrigens in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist, ist also nicht das gesuchte Nitrosoanisol. Das Studium desselben ist noch nicht beendigt.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten von alkoholischer Salzsäure gegen Nitrosophenol, es bildet sich dabei eine in langen Nadeln kristallisierende, unzersetzt flüchtige, chlorhaltige Base, welche noch in Untersuchung ist. Überhaupt ist das Nitrosophenol im höchsten Grade reaktionsfähig und gibt mit beinahe allen Reagentien, so mit Brom, PCl_5, salpetriger Säure, konzentrierter Schwefelsäure, bemerkenswerte Umsetzungen, deren Untersuchung ich leider durch äußere Verhältnisse fortzusetzen verhindert bin. Nur möchte ich noch bemerken, daß es gelungen ist, den Zusammenhang der Lexschen Reaktion mit dem Nitrosophenol aufzufinden. Lex fügt zu einer wässerigen Phenollösung ein Nitrit und dann eine Säure hinzu, versetzt dann mit Natronlauge und einem reduzierenden Körper, z. B. Zinkstaub, worauf erst Entfärbung und dann bei Luftzutritt Blaufärbung eintritt. Diese Erscheinung rührt nicht von dem nach Lex' Verfahren notwendigerweise gebildeten Nitrosophenol allein her, dies gibt nämlich unter den angegebenen Umständen nur eine braune Farbe, fügt man aber von vornherein einen Überschuß von Phenol hinzu, so erscheint die blaue Farbe mit Leichtigkeit.

VI.

94. F. Fuchs: Über das Nitrosonaphtol.

Herr Baeyer hat beobachtet, daß bei Einwirkung von salpetriger Säure unter ähnlichen Bedingungen, unter welchen aus Phenol Nitrosophenol entsteht, sich aus Naphtol Nitrosonaphtol bildet.

Ich habe die nähere Untersuchung dieses Körpers übernommen und erlaube mir hiermit, der Gesellschaft meine bis jetzt erhaltenen Resultate mitzuteilen.

Die Darstellung des Nitrosonaphtols erfolgte zuerst in einer wässerigen Lösung von Naphtol, die nach dem Abkühlen auf circa 5° mit NO_2K und Eisessig resp. Schwefelsäure versetzt wurde. Es wurden gewöhnlich auf 30 g α-Naphtol (technisches Produkt) 35 g KNO_2 und 25 bis 30 g SO_4H_2 (mit circa $^1/_2$ l H_2O verdünnt) genommen.

Weitere Versuche ergaben, daß die Bildung desselben auch in alkoholischer Lösung, die, so weit es zur Aufnahme von KNO_2 nötig, mit H_2O verdünnt wurde, vor sich geht.

Als Darstellungsmethode empfahl sich schließlich folgende als die vorteilhafteste:

Eine Lösung von 60 g Naphtol in verdünnter, 40 g KOH enthaltender Kalilauge wird mit circa 18 l Wasser verdünnt, der Flüssigkeit nach dem Abkühlen auf 10 bis 5° eine Lösung von 70 g KNO_2 zugefügt und hierauf unter Umrühren mit 85 g SO_4H_2 in 1 l Wasser versetzt.

Die Flüssigkeit nimmt eine gelbbraune Farbe an und in kurzer Zeit setzt sich ein gleich gefärbter, flockiger Niederschlag ab, den man nach 24 Stunden abfiltriert, mit kaltem Wasser auswäscht und aus Wasser umkristallisiert.

Hierbei bleibt in reichlicher Menge ein schwarzes, harziges Produkt zurück, wovon man den Körper durch nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser vollständig reinigen muß. Hierauf wurde noch aus Benzol umkristallisiert, wobei sich durch die teilweise leichtere und schwerere Löslichkeit des Produktes herausstellte, daß dasselbe aus zwei und zwar isomeren Körpern bestand. Durch Benzol lassen sich beide vollständig voneinander trennen.

Gelbes Nitrosonaphtol.

Das gelbe Nitrosonaphtol ist der in reichlicherer Menge sich bildende und in Benzol leichter lösliche Körper.

Seine Analyse ergab folgende Zahlen: $C_{10}H_6(NO)(HO)$:

	Gefunden	Berechnet
C	69,17	69,36
H	4,33	4,05
N	8,10	8,09

Der Körper besitzt, aus C_6H_6 umkristallisiert, eine gelbgrüne bis grüne Farbe; aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt, ist er rein schwefelgelb. Er schmilzt und zersetzt sich zwischen 145 bis 150°; verpufft schwach beim Erhitzen. Sein Staub reizt zum Niesen. Er ist leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Aceton, Eisessig; schwerer löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther, Petroleum; fast unlöslich

in kaltem Wasser, leichter löslich in heißem; kristallisiert am besten aus Eisessig, Benzol, Wasser in feinen Nadeln.

Der Körper zeigt im allgemeinen eine ziemlich große Beständigkeit; er löst sich in konzentrierter SO_4H_2 und fällt durch Zusatz von Wasser wieder unverändert aus, wird durch längeres Kochen mit H_2O nicht zersetzt und läßt sich mit Wasserdämpfen etwas destillieren. Überschüssige salpetrige Säure zeigt in der Kälte keine Einwirkung; alkoholische Kalilauge beschränkt auch bei längerem Kochen ihre Einwirkung auf die Bildung des Kalisalzes.

Weißes Nitrosonaphtol.

Bildet sich neben dem vorhergehenden in kleiner Menge; kristallisiert in schmutzig weiß oder bräunlich gefärbten Nadeln; aus alkalischer Lösung gefällt, ist es rein weiß. Leicht löslich in Aceton, Äther, Alkohol, Holzgeist, schwer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. In heißem Benzol und Toluol ist es nur wenig löslich. Es schmilzt und zersetzt sich dabei zwischen 175 bis 185°. Die Analyse ergab folgende Zahlen: $C_{10}H_6(NO)(HO)$:

	Gefunden	Berechnet
C	68,88	69,36
H	4,36	4,05

Mit dem gelben Nitrosonaphtol wurden folgende Salze dargestellt:

Nitrosonaphtolkalium, $C_{10}H_6(NO)OK$.

Wird durch Auflösen von Nitrosonaphtol in wässeriger Kalilauge erhalten, das überschüssige KOH durch CO_2 neutralisiert, auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und das Salz vom Kaliumcarbonat durch Alkohol getrennt. Es kann auch durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitrosonaphtol mit alkoholischem Kali erhalten werden, wobei das Salz in grünen, metallisch glänzenden Blättchen sich abscheidet, die ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich sind. Getrocknet erscheinen die Kristalle im durchfallenden Lichte gelbrot; die Farbe der Oberfläche liegt zwischen Kupferrot und Messinggelb.

In konzentrierter Kalilauge unlöslich.

Nitrosonaphtolnatrium, $C_{10}H_6(NO)ONa$.

Wird wie das Kalisalz durch Auflösen von Nitrosonaphtol in verdünnter Natronlauge dargestellt. Kristallisiert aus Wasser oder Alkohol in stark glänzenden Prismen, die im auffallenden Lichte rotbraun, im durchfallenden gelbrot erscheinen. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, in konzentrierter Natronlauge unlöslich. Die Analyse der bei 105 bis 110° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Na	11,96	11,79

Nitrosonaphtolammonium, $C_{10}H_6(NO)ONH_4$.

Scheidet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung mit alkoholischem Ammoniak in grünen, metallisch glänzenden, feinen Nadeln ab, die sich aber an der Luft und in ammoniakfreiem Alkohol wieder in Nitrosonaphtol und Ammoniak zersetzen.

Nitrosonaphtolbaryum, $[C_{10}H_6(NO)O]_2Ba + 2H_2O$.

Zur Darstellung desselben löst man Nitrosonaphtol in verdünntem Ammoniak auf und versetzt die heiße Lösung mit $BaCl_2$. Es bildet sich ein kristallinischer Niederschlag, den man mehrmals aus heißem Wasser, worin er schwer löslich ist, umkristallisiert. Unlöslich in Alkohol. Die Kristalle bestehen aus kleinen, glänzenden Blättchen von bronzefarbener Oberfläche und schmutzig gelbroter Körperfarbe; sie zeigen starken Dichroismus (gelbgrün und purpurrot).

Die Analyse ließ auf das Vorhandensein von 2 Mol. Kristallwasser schließen.

$[C_{10}H_6(NO)O]_2Ba + 2H_2O$, über SO_4H_2 getrocknet:

	Gefunden	Berechnet
Ba	26,44	26,47

$[C_{10}H_6(NO)O]_2Ba$, bei 130° getrocknet:

	Gefunden	Berechnet
Ba	27,80	28,45

Das Wasser fängt erst bei circa 115° an sich zu verflüchtigen und ist bei 130° noch nicht vollständig ausgetrieben.

Nitrosonaphtolsilber, $C_{10}H_6(NO)OAg$.

Man stellt es dar, indem man eine wässerige Lösung des Natronsalzes in der Hitze mit Silbernitrat fällt.

Braunroter, pulveriger Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Nitrosonaphtolblei, $[C_{10}H_6(NO)O]_2Pb$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Nitrosonaphtol mit essigsaurem Blei, so bildet sich zunächst ein ziegelroter, pulveriger Niederschlag, der sich beim Kochen wieder auflöst. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei dunkler und erfüllt sich rasch mit einer reichlichen Menge kleiner, perlmutterglänzender Kristallschuppen, die sich zum Teil an den Wänden des Gefäßes fest ansetzen. Die Schuppen bestehen aus dunkelbraunen, kleinen Nadeln, die doppelbrechend sind. Sie sind unlöslich in Wasser und Alkohol. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Pb	37,34	37,45

Oxydation mit Salpetersäure.

Dinitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$.

Bildet sich, wenn man gelbes oder weißes Nitrosonaphtol unter Abkühlung in konzentrierte Salpetersäure einträgt, oder wenn man dieselben in einer Lösung von Eisessig bei Zimmertemperatur mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Im letzteren Falle scheidet sich das Dinitronaphtol nach kurzer Zeit in feinen, gelben Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 137 bis 138° liegt. Es ist dieser Körper also mit dem identisch, welchen man beim Behandeln von Naphtylamin mit Salpetersäure erhält.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	51,73	51,28
H	2,95	2,57

Da sowohl das gelbe als auch das weiße Nitrosonaphtol denselben Dinitrokörper geben, so ist damit die Möglichkeit ausgeschlossen, daß vielleicht das eine aus etwa beigemengtem β-Naphtol entstanden sein könnte.

Im übrigen sollen demnächst besondere Versuche auch mit β-Naphtol angestellt werden.

Oxydation mit Ferridcyankalium.

Gelbes Nitrosonaphtol. Löst man 2 g Nitrosonaphtol in circa $^3/_4$ l verdünnter Kalilauge (12 g KOH enthaltend) und versetzt die heiße Lösung mit circa 50 g Ferridcyankalium, so nimmt die anfangs blutrote Flüssigkeit nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Bildung von Ferrocyankalium eine gelbrote Farbe an.

Nach dem Erkalten filtriert man die Flüssigkeit, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt den gelben Niederschlag durch Auswaschen mit Wasser, nochmaliges Fällen aus alkalischer Lösung und Umkristallisieren aus Alkohol. Man erhält lange, glänzende, gelbe Nadeln, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heißem leichter löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 127°.

Der Analyse zufolge ist der Körper Nitronaphtol, $C_{10}H_6(NO_2)OH$:

	Gefunden	Berechnet
C	63,20	63,53
H	4,03	3,70
N	7,46	7,40

Weißes Nitrosonaphtol. Dies ist bei weitem schwieriger oxydierbar als das vorhergehende. Bei Behandlung mit derselben Menge Ferridcyankalium blieb dasselbe zum größten Teil unverändert. Erst bei Anwendung von größeren Mengen Ferridcyankalium gelang es, in geringen Mengen einen in gelben Nadeln kristallisierenden Körper zu

erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 164⁰ liegt. Es ist daher dieser Körper ohne Zweifel mit dem bekannten Nitronaphtol identisch, welches, wie die Herren Andreoni und Biedermann[1]) gefunden haben, bei derselben Temperatur schmilzt.

Versuche, das Nitrosonaphtol mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure und Eisessig zu oxydieren, führten zu keinem befriedigenden Resultat.

Nitrosonaphtolmethyläther, $C_{10}H_6(NO)OCH_3$.

Zur Darstellung versetzt man das Silbersalz in alkoholischer Flüssigkeit mit Jodmethyl, erwärmt wenig auf dem Wasserbade, filtriert das Jodsilber ab und dampft die Lösung bis zur Trockne ein. Den Rückstand wäscht man zur Entfernung etwa vorhandenen Nitrosonaphtols mit verdünnter Kalilauge aus und kristallisiert mehrmals aus verdünntem Alkohol um. Dünne, gelbgrüne Nadeln; dickere, weniger gut ausgebildete Kristalle zeigen eine dunkel stahlblaue Oberflächenfarbe. Schmelzpunkt 95⁰; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	70,31	70,59
H	5,01	4,81

Nitrosonaphtoläthyläther, $C_{10}H_6(NO)OC_2H_5$.

Wird auf dieselbe Weise wie der vorhergehende mit Jodäthyl dargestellt. Sehr dünne, grüngelbe, stark glänzende, platte Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind. Schmelzpunkt 101⁰. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	71,19	71,64
H	5,62	5,47

VII.

95. Alb. Fitz: Über Binitrosoresorcin.

Fügt man zu einer wässerigen, mit etwas Essigsäure versetzten Resorcinlösung eine Lösung von salpetrigsaurem Kali, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine schwer lösliche, kristallinische Substanz ab, eine Nitrosoverbindung des Resorcins.

Um eine gute Ausbeute zu erhalten, ist es wesentlich, bei niedriger Temperatur und rasch zu arbeiten.

Man verfährt zweckmäßig auf folgende Weise: Man löst Resorcin (1 Mol.) in der 50 fachen Menge Wasser, kühlt bis nahe auf 0⁰ ab, setzt

[1]) Ber. 6, 342.

Essigsäure (2 Mol.) hinzu und sodann in Wasser gelöstes, salpetrigsaures Kali (2 Mol., zweckmäßig einen kleinen Überschuß wegen der Unreinheit des käuflichen, salpetrigsauren Kalis). Die Flüssigkeit färbt sich alsbald dunkel, und nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung einer grünlich gefärbten Substanz, des sauren Kalisalzes des Binitrosoresorcins (vielleicht gemengt mit freiem Binitrosoresorcin). Circa $^1/_4$ Stunde nach dem Zusatz des salpetrigsauren Kalis gießt man die ganze Masse in verdünnte Schwefelsäure (2 Mol.). Es scheidet sich freies Binitrosoresorcin in gelblichen Flocken ab. Man läßt circa 1 Stunde stehen, bringt die Substanz auf ein Filter und wäscht gut aus. Man kristallisiert aus heißem Wasser oder besser aus heißem 50 proz. Alkohol um. Die heiße Lösung färbt sich, namentlich beim Filtrieren, durch Oxydation an der Luft stark braun. Beim Erkalten fällt die Substanz in gelblichgrauen, glänzenden Kristallblättchen aus. Nimmt man bei der Darstellung auf 1 Mol. Resorcin nur 1 Mol. salpetrigsaures Kali, so entsteht nicht Mono-, sondern ebenfalls Binitrosoresorcin; das unverändert gebliebene Resorcin läßt sich mit Äther aus der Flüssigkeit wieder erhalten; nimmt man auf 1 Mol. Resorcin 4 Mol. salpetrigsaures Kali, so erhält man ebenfalls Binitrosoresorcin, aber stark gefärbt und in unreinem Zustande.

Die Ausbeute nach obigem Verfahren erreicht bei sorgfältigem Arbeiten 80 Proz. der theoretischen.

Eine Kohlenstoff- und eine Stickstoffbestimmung ergaben:

	Gefunden		$C_6H_2(NO)_2(OH)_2 + 2\,H_2O$ für Binitrosoresorcin $+ 2\,H_2O$ berechnet sich:
C	35,4	C	35,3
H	3,8	H	3,9
N	14,1	N	13,7

Eine Wasserbestimmung läßt sich nicht ausführen; bei 100° findet nur eine unbedeutende Gewichtsabnahme statt; bei 115° verpufft die Substanz.

Das Binitrosoresorcin ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton; leichter löslich in heißem; aus heißem Alkohol fällt es amorph aus.

Das Binitrosoresorcin ist ganz unlöslich in Äther und Benzol.

Der Umstand, daß kein Lösungsmittel den Körper in der Kälte in erheblicher Menge löst, macht seine Reindarstellung etwas schwierig, da die heißen Lösungen sich durch Oxydation an der Luft rasch bräunen.

Das Binitrosoresorcin ist eine ziemlich starke Säure; es treibt CO_2 aus kohlensauren Salzen aus und aus essigsauren Salzen teilweise die Essigsäure.

Die Salze des Binitrosoresorcins sind amorph, mit Ausnahme des sauren Kali-, Natron-, Ammoniak- und Kalksalzes.

Zur Darstellung des sauren Natronsalzes übergießt man Binitrosoresorcin mit etwas Wasser, fügt so viel Natronlauge hinzu, daß gerade

alles gelöst ist und leitet längere Zeit CO_2 ein; es scheidet sich schwer lösliches saures Natronsalz als kristallinisches, schön dunkelgrünes Pulver ab.

	Die Analyse ergab	Berechnet für $C_6H_2(NO)_2OHONa$
C	37,3	38,0
H	2,2	1,6
Na	11,9	12,1

Das saure Ammoniaksalz wird in ähnlicher Weise dargestellt; dasselbe ist ein kristallinisches, grünlichbraunes Pulver.

	Die Analyse ergab	Berechnet für $C_6H_2(NO)_2OHO(NH_4)$
C	39,0	38,9
H	4,3	3,8
N	23,0	22,7

Das saure Kalisalz ist ein schwer lösliches, kristallinisches, hellgrünes Pulver.

Die Lösung des sauren Natronsalzes gibt mit Chlorbaryum einen amorphen, grünen Niederschlag, der unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Essigsäure ist.

Mit Chlorcalcium entsteht ein kristallinischer, grünlichgrauer Niederschlag, schwer löslich in Wasser, löslich in verdünnter Schwefelsäure;

mit salpetersaurem Silber: grauer, flockiger Niederschlag,
mit essigsaurem Blei: braunroter, flockiger Niederschlag,
mit schwefelsaurem Kupfer: braunroter Niederschlag,
mit schwefelsaurem Zink: flockiger Niederschlag,
mit salpetersaurem Quecksilberoxydul: braunroter Niederschlag,
mit Eisenvitriol: blaugrüner Niederschlag,
} amorph, schwer löslich

mit Eisenchlorid: färbt sich tief grün, nach einiger Zeit ein dunkelgrüner Niederschlag.

Die neutralen Salze der Alkalien sind leicht löslich, die übrigen neutralen und basischen Salze sind amorphe, schwer lösliche Niederschläge.

Versucht man, das Binitrosoresorcin zu Binitroresorcin zu oxydieren, so erhält man mit Salpetersäure, selbst mit ganz verdünnter in der Kälte, Trinitroresorcin; von übermangansaurem Kali und Ferridcyankalium wird das Binitrosoresorcin schon in der Kälte höher oxydiert bzw. verbrannt.

Dagegen geht die Reduktion des Binitrosoresorcins mit Zinn und Salzsäure zu Biamidoresorcin ganz glatt vor sich. Man übergießt Binitrosoresorcin mit etwas Wasser und fügt Zinn und konzentrierte Salzsäure zu, das unlösliche Binitrosoresorcin verschwindet sehr rasch, wobei sich die Flüssigkeit ziemlich stark erwärmt. Nach wenigen Minuten ist die Reaktion vollendet. Man fällt mit SH_2 das Zinn aus, filtriert, dampft auf dem Wasserbade, zweckmäßig unter beständigem Einleiten von SH_2, zur Trockne ab bis zum vollständigen Verjagen der Salzsäure, löst in wenig Wasser, fällt mit SH_2 einen kleinen Rest von Zinn aus,

der von der Salzsäure in Lösung gehalten war, filtriert und dampft wieder ab. Das salzsaure Biamidoresorcin bräunt sich stark beim Abdampfen, selbst wenn man dabei beständig SH_2 einleitet. Zweckmäßig verwandelt man das salzsaure in das schwefelsaure Salz, das viel beständiger ist. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Schwefelsäure, so beginnt alsbald eine Abscheidung von schönen, nur schwach gefärbten Kristallnadeln; rascher fällt das Salz bei Zusatz von Alkohol aus, wobei die Verunreinigungen im Alkohol gelöst bleiben. Man bringt das Salz auf ein Filter und wäscht mit Alkohol aus.

	Die Analyse ergab	Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2 . SO_4H_2 + 1^1/_2 H_2O$
C	27,6	27,2
H	5,7	4,9
S	11,8	12,1
N	10,8	10,6

Das Salz verliert bei 100° 9,6 Proz. Wasser; für $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser berechnet sich 10,2 Proz.

Versetzt man das schwefelsaure Biamidoresorcin mit Alkalien, kohlensauren Alkalien oder Barytwasser, so wird die Base frei, die sich an der Luft sofort bräunt und zersetzt.

Mit Eisenchlorid entsteht eine schön blaue Färbung, die jedoch sehr rasch in Schmutzigbraun übergeht; der Imidokörper wird, wie es scheint, sofort an der Luft zersetzt.

Zahlreiche Versuche, um weitere Derivate des Binitrosoresorcins zu erhalten, blieben resultatlos; es entstanden nur braune, schmierige oder harzige Substanzen.

So wurde versucht, den Acetyläther zu machen durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder durch Stehenlassen mit Essigsäureanhydrid in der Kälte, wobei sich das Binitrosoresorcin nach einigen Stunden löst; das Produkt ist ein braunes Harz.

Mit Anilin, Alkohol und Eisessig bildet sich in der Kälte ein Anilinsalz von grünlicher Färbung; beim Erwärmen färbt sich die Masse dunkel; das Produkt ist eine braune, zersetzte Substanz.

Erwärmt man mit alkoholischer Salzsäure, so fällt beim Erkalten Salmiak aus; außerdem bildet sich ein Harz. Dieselben Produkte bilden sich nach längerem Stehenlassen in der Kälte.

Erwärmt man Binitrosoresorcin mit Resorcin und konzentrierter Schwefelsäure oder Eisessig, um vielleicht dem Weselskyschen Diazoresorcin näher zu kommen, so erhält man nur braune, schmierige Produkte.

Löst man Binitrosoresorcin in absolutem Alkohol, kühlt in Eis und leitet salpetrige Säure ein, so färbt sich die Lösung nur ein wenig tiefer gelb; suspendiert man in absolutem Alkohol und leitet längere Zeit salpetrige Säure ein, so bleibt die Substanz unverändert, nur färbt sich die Flüssigkeit etwas stärker gelb.

VIII.

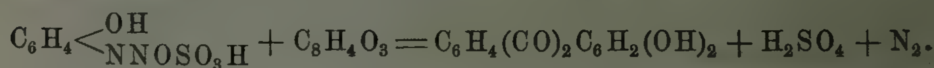
97. C. Jaeger: Über das Nitrosophenol.

(Straßburg; Ber. 8, 894 [1875].)

Das genauere Studium des Nitrosophenols, welches von Herrn E. ter Meer[1]) begonnen worden, hat unter anderm zu folgenden Resultaten geführt.

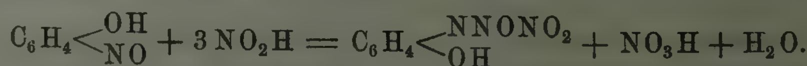
Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitrosophenol.

Leitet man die Dämpfe der salpetrigen Säure in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol, so scheiden sich lange, bräunlich gefärbte Nadeln aus, die durch Lösen in warmem Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt werden können, ohne jedoch dabei vollständig farblos zu werden. Die Substanz ist nichts anderes als Weselskys salpetersaures Diazophenol. Löst man sie in H_2SO_4-haltigem Alkohol auf, so fällt Äther daraus farblose Kristalle von schwefelsaurem Diazophenol mit allen Eigenschaften der von diesem Forscher beschriebenen Substanz, wie wir uns durch Vergleichung mit einem direkt aus Phenol dargestellten Präparat überzeugt haben. Das schwefelsaure Diazophenol gibt mit Phenol und H_2SO_4 nicht die Liebermannsche Reaktion, dagegen ist es leicht dadurch zu erkennen, daß es, mit Phtalsäureanhydrid geschmolzen, unter Gasentwickelung Chinizarin gibt, offenbar nach folgender Gleichung:



$$C_6H_4<^{OH}_{NNOSO_3H} + C_8H_4O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2 + H_2SO_4 + N_2.$$

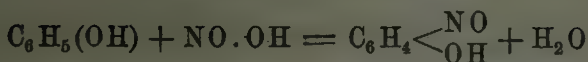
In der ätherischen Mutterlauge von der Darstellung des salpetersauren Diazophenols finden sich sehr geringe Mengen von den beiden gewöhnlichen Nitrophenolen, während Weselsky reichliche Mengen dieser Körper erhalten hat. Es geht daraus hervor, daß die Überführung von Nitrosophenol in Diazophenol eine glatte Reaktion ist, und daß die von Weselsky bezweifelte Ansicht von Baeyer, die Bildung der Nitrosophenole gehe der Entstehung der Diazophenole voraus, eine neue Stütze gewinnt. Was den Vorgang selbst betrifft, so kann er vielleicht durch folgende Gleichung gedeutet werden:



$$C_6H_4<^{OH}_{NO} + 3\,NO_2H = C_6H_4<^{NNONO_2}_{OH} + NO_3H + H_2O.$$

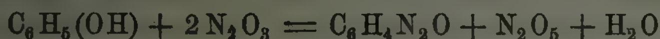
Nitrosophenol und salpetrige Säure geben 2 At. Sauerstoff ab, welche 2 Mol. salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydieren, von denen die eine mit dem Diazophenol in Verbindung bleibt. Da nach dem Weselskyschen Verfahren notwendigerweise vorübergehend Nitrosophenol gebildet werden muß, so könnte das erste Stadium die Reaktion

[1]) Ber. 8, 622.



$$C_6H_5(OH) + NO.OH = C_6H_4{<}^{NO}_{OH} + H_2O$$

sein, und dies würde, mit der obigen Gleichung verbunden, der von Weselsky gegebenen



$$C_6H_5(OH) + 2\,N_2O_3 = C_6H_4N_2O + N_2O_5 + H_2O$$

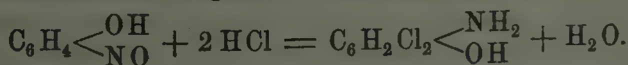
vollständig entsprechen.

Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol.

Behandelt man Nitrosophenol mit starker, wässeriger Salzsäure, so findet unter starker Erwärmung eine lebhafte Reaktion statt. Die schwarz gewordene Masse riecht nach Chlorphenol und enthält hauptsächlich einen schwarzen, amorphen Körper. Sehr viel glatter verläuft die Reaktion bei Anwendung von anderen Lösungsmitteln. Leitet man Salzsäuregas in eine mit einem Kältegemisch abgekühlte Lösung in alkoholfreiem Äther, der durch Waschen mit Wasser und Abdestillieren über Natrium gereinigt war, so scheiden sich nach einiger Zeit bräunliche Nadeln ab, welche zuerst mehrmals aus heißem Wasser, worin sie schwer löslich sind, umkristallisiert wurden. Zur weiteren Reinigung wurden sie einige Male in heißem Alkohol gelöst, dann mit Wasser gefällt und noch einige Male aus heißem Wasser umkristallisiert. Obschon die Substanz, auf diese Weise gereinigt, noch eine schwach bräunliche Farbe besaß, zeigte sie doch bei den letzten Operationen einen konstanten Schmelzpunkt und wurde deshalb der Analyse unterworfen.

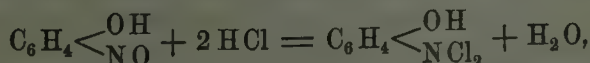
	Berechnet für $C_6H_5Cl_2NO$	Gefunden
C	40,45	40,04
H	2,81	2,71
Cl	39,89	39,73

Diese Zahlen stimmen ziemlich genau auf Bichloramidophenol, womit auch das Verhalten des Körpers im Einklang steht. Die Substanz ist nämlich sowohl in Alkalien, als auch in Säuren löslich, scheidet sich aber beim Neutralisieren einer solchen Lösung in Nadeln aus. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig, schmilzt bei 175° und läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen in farblosen Kristallen sublimieren, aber nicht unzersetzt destillieren. Was den Vorgang bei der Reaktion betrifft, so läßt sich derselbe durch folgende Gleichung ausdrücken:



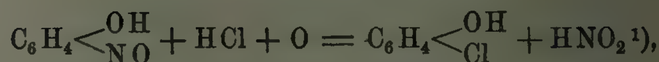
$$C_6H_4{<}^{OH}_{NO} + 2\,HCl = C_6H_2Cl_2{<}^{NH_2}_{OH} + H_2O.$$

Ob dabei ein intermediäres Produkt nach folgender Gleichung entsteht:



$$C_6H_4{<}^{OH}_{NO} + 2\,HCl = C_6H_4{<}^{OH}_{NCl_2} + H_2O,$$

welches durch Umlagerung in Bichloramidophenol übergeht, muß dahingestellt bleiben. Als Nebenprodukt bildet sich bei der Reaktion Chlorphenol, was nach folgender Gleichung stattfinden kann:



$$C_6H_4<^{OH}_{NO} + HCl + O = C_6H_4<^{OH}_{Cl} + HNO_2\,^{1)},$$

eine Reaktion, die der Zersetzung der Diazoverbindungen durch Salzsäure entspricht. Besonderes Interesse verdient die Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol wegen der in letzter Zeit mehrmals beobachteten Entstehung von gechlorten Basen bei der Reduktion von Nitrokörpern mittelst Zinn und Salzsäure. So hatte Fittig[2]) durch Reduktion von Parabromnitrobenzol Chlorbromanilin und Jannasch[3]) aus Nitroxylol gechlortes Xylidin erhalten. Was liegt wohl näher, als anzunehmen, daß hierbei vorübergehend eine Nitrosoverbindung entstanden ist, welche bei Gegenwart des Reduktionsgemisches zwar nicht die Bichlor-, wohl aber die Monochlorbasis geliefert hat? Sehr merkwürdig ist ferner das abweichende Verhalten der Salzsäure gegen Nitrosophenol, wenn man die beiden Körper in einer Lösung von Holzgeist, Alkohol oder alkoholhaltigem Äther aufeinander einwirken läßt. Es bildet sich dabei nämlich nicht Bichloramidophenol, sondern das methylierte oder äthylierte Derivat desselben.

Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol in methylalkoholischer Lösung.

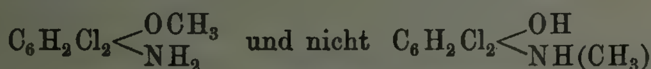
Übergießt man mit Eiswasser gekühltes, fein zerriebenes Nitrosophenol in Mengen bis höchstens 1 g mit einer frisch bereiteten Auflösung von Salzsäuregas in Holzgeist, so löst sich beim Umrühren das Nitrosophenol mit braungelber Farbe auf, aber nach kurzer Zeit gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei von feinen Nadeln, welche aus dem salzsauren Salz einer Base bestehen. Durch Waschen mit Äther erhält man die Kristalle beinahe farblos, man kann jedoch den dabei stattfindenden Verlust ohne Nachteil vermeiden, wenn man die rohe Masse auf dem Wasserbade abdampft und im Dampfstrom destilliert. Es gehen dabei wenigstens drei Substanzen mit den Wasserdämpfen über. Das Hauptprodukt ist ein leicht kristallinisch erstarrender Körper, der mit einer öligen Substanz von basischen Eigenschaften und mit wenig Chlorphenol verunreinigt ist. Durch fraktionierte Destillation mit Wasserdämpfen kann man die öligen Teile von den festen einigermaßen trennen. Die feste Basis wurde darauf in heißer, verdünnter Salzsäure gelöst, das in Nadeln auskristallisierte Salz noch einmal aus Wasser umkristallisiert und dann mit Natronlauge destilliert. Das in Öltropfen übergehende Destillat erstarrt sofort kristallinisch, schmilzt wieder bei 71,5°, löst sich leicht in heißem Alkohol und kristallisiert daraus nach Wasserzusatz in sehr langen, feinen Nadeln.

---

1) Im Orginal steht in dieser Gleichung H_2O statt O. — 2) Ber. 8, 15. — 3) Lieb. Ann. 176, 55.

	Berechnet für $C_7H_7Cl_2NO$	Gefunden I	Gefunden II
C	43,75	43,58	43,74
H	3,65	3,62	3,65
N	7,29	7,35	—
Cl	36,98	37,51	36,90

Bei Anwendung von Holzgeist als Lösungsmittel ist also anstatt des Bichloramidophenols ein methyliertes Derivat entstanden und zwar von ganz abweichenden Eigenschaften. Das erstere ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und löst sich sowohl in Säuren als auch in Alkalien. Dieses Verhalten spricht dafür, daß die Methylgruppe nicht in die Amido-, sondern in die Hydroxylgruppe eingetreten und somit ein Bichloramidoanisol

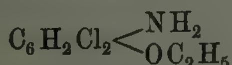


$$C_6H_2Cl_2<^{OCH_3}_{NH_2} \quad \text{und nicht} \quad C_6H_2Cl_2<^{OH}_{NH(CH_3)}$$

erzeugt hat. Bemerkenswert ist dieser leichte Eintritt der CH_3-Gruppe jedenfalls.

Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol in alkoholischer Lösung.

Die hierbei stattfindende Reaktion, welche übrigens genau ebenso verläuft, wie die bei Anwendung von Holzgeist beschriebene, ist zuerst von Herrn ter Meer studiert worden und hat den Ausgangspunkt für diese Untersuchung gebildet. Herr ter Meer hatte in ähnlicher Weise, wie dies bei der Methylverbindung angegeben, ein äthyliertes Bichloramidophenol dargestellt, aber trotz vielfacher Versuche nicht ganz reinigen können. Die Analysen lassen indes keinen Zweifel übrig, daß hier ein entsprechendes Bichloramidophenetol



$$C_6H_2Cl_2<^{NH_2}_{OC_2H_5}$$

vorliegt. Die Basis kristallisiert aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, langen, farblosen Nadeln, welche bei 46° schmelzen, bei 275° unzersetzt destillieren, dagegen schon bei 100° zu sublimieren anfangen. Mit Wasserdämpfen ist die Basis leicht flüchtig und destilliert in schnell erstarrenden Öltropfen über.

Mit Salzsäure entsteht ein in Nadeln kristallisierendes Salz, auch mit anderen Säuren bilden sich gut kristallisierende Salze, welche indessen zum Teil schon durch Wasser zersetzt werden. Durch Versetzen einer wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid scheiden sich schöne, gelbe Nadeln eines Doppelsalzes ab.

Dies sind die Angaben, welche ter Meer[1]) über dies äthylierte Bichloramidophenol gemacht; ich habe dem hinzuzufügen, daß Salzsäure

[1]) Dessen Inauguraldissertation S. 39.

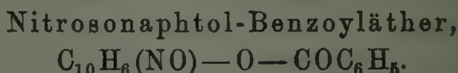
in gewöhnlichem, alkoholhaltigem Äther ebenso wirkt, während bei Anwendung ganz reinen Äthers das oben beschriebene Bichloramidophenol entsteht.

IX.

98. F. Fuchs: Über das Nitrosonaphtol.

(Straßburg; Ber. 8, 1022 [1875].)

Im Anschlusse an die im Hefte No. 8, 625 von mir veröffentlichte Abhandlung teile ich heute noch folgendes mit:



Nitrosonaphtol-Benzoyläther,
$C_{10}H_6(NO)—O—COC_6H_5$.

Dieser Körper wird durch Eintragen von Nitrosonaphtolnatrium in kalt gehaltenes Benzoylchlorid dargestellt.

Die dabei entstehende halbfeste, gelbbraun gefärbte Masse wird noch einen Augenblick auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids 3 bis 4 Stunden unter kaltem Wasser stehen gelassen, wobei die Masse fest wird.

Ist der Körper durch Auskochen mit Wasser und Alkohol, worin er fast unlöslich ist, von der gebildeten Benzoesäure befreit worden, so bleibt er in Form eines feinkörnigen, schön gefärbten, gelben Pulvers zurück, das aus einer Mischung von Chloroform mit Aceton in gelben, kurzen, dicken Nadeln kristallisiert. Eine Analyse ergab C 73,58, H 3,95, während die Formel



$$C_{10}H_6(NO)—O—COC_6H_5$$

verlangt C 73,64, H 3,97 Proz.

Der Nitrosonaphtol-Benzoyläther zersetzt sich bei 140 bis 150° in Benzoesäure und einen schwarzen Rückstand, der bei 169 bis 170° schmilzt.



Nitrosonaphtoldibromid, $C_{10}H_6Br_2(NO)(OH)$.

Durch Versetzen einer Lösung von Nitrosonaphtol in Chloroform mit Brom und Erwärmen tritt Entwickelung von BrH auf, und in der Flüssigkeit setzte sich eine Menge kleiner Kristalle ab, die, von der Flüssigkeit befreit, mit Benzol ausgewaschen und getrocknet, aus silberweißen, perlmutterglänzenden Blättchen bestehen, deren Schmelzpunkt bei 144 bis 145° liegt. Es wurde zuerst in dem Körper ein Bromsubstitutionsprodukt des Nitrosonaphtols vermutet, allein da die Analysen verschiedener und getrennt voneinander dargestellter Portionen stets einen bedeutenden Mehrgehalt an Wasserstoff aufwiesen, so dürfte derselbe wohl als ein Additionsprodukt des Nitrosonaphtols anzusehen sein.

Die Formel eines Nitrosonaphtoldibromids verlangt:



C 36,04, H 2,10, Br 48,08.

Die Analysen der Substanz ergaben:

	I	II	III	Mittel
C	36,11	35,89	36,04	36,01 Proz.
H	2,28	2,22	2,58	2,36 „
Br	—	—	48,87	48,87 „

Der Körper wird durch konzentrierte Säuren in der Kälte nicht zersetzt. Durch schwaches Erwärmen mit verdünnten, wässerigen Alkalien wird er gelöst und zwar mit der für die Alkaliverbindungen des Nitrosonaphtols charakteristischen, braunroten Farbe; dabei wird ihm das Brom entzogen, und aus der Lösung durch verdünnte Säuren ein dem Nitrosonaphtol ähnlicher Körper abgeschieden.

Das Nitrosonaphtoldibromid ist leicht löslich in Aceton, Äther, schwerer in Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Wasser.

Verhalten des Nitrosonaphtols gegen aromatische Basen.

Bringt man Nitrosonaphtol mit Anilin in alkoholischer Lösung zusammen, so erhält man einen in langen, gelben Nadeln kristallisierenden Körper, wahrscheinlich ein Salz oder ein Additionsprodukt von Nitrosonaphtol und Anilin; der Körper zeichnet sich durch seine Unbeständigkeit aus.

Nitrosonaphtol und essigsaures Anilin.

Läßt man Anilin auf Nitrosonaphtol in Eisessig unter halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade einwirken, so ist die Erscheinung eine ganz andere.

Die Lösung färbt sich beim Erwärmen successive dunkler, bis sie schließlich in eine ölartige, violette Flüssigkeit übergeht, die, in kaltes Wasser gegossen, ein festes, dunkelrot gefärbtes Produkt abscheidet. Dieser feste Körper wird durch Auswaschen mit Wasser vom überschüssigen, essigsauren Anilin befreit und dann mit verdünntem Ammoniak ausgekocht, wobei ein braungefärbtes Filtrat erhalten wurde, das auf Zusatz von Säuren einen weißlichen Niederschlag gab.

Der in Ammoniak unlösliche, körnige Rückstand wird mit heißem Alkohol behandelt, wobei ein Teil gelöst wird, ein anderer zurückbleibt. Das alkoholische, violett gefärbte Filtrat gibt, zumal beim Eindampfen, den widerlichen Geruch nach Cyanphenyl deutlich zu erkennen; es hinterläßt beim Verdunsten einen harzigen Rückstand.

Der in Alkohol schwerer lösliche Teil scheidet, in einer Mischung von Benzol und Alkohol gelöst, sich in feinen Nadeln aus, die in der Mutterlauge prachtvollen Kantharidenschimmer zeigen; getrocknet erscheinen sie von gelbroter Farbe und lebhaftem Perlmutterglanz. Der Körper hat die Eigenschaft, sich in konzentrierten Säuren mit prachtvoll violetter Farbe zu lösen und daraus mit NH_3 als orangefarbiger

Niederschlag gefällt zu werden. In Benzol, Chloroform, Aceton ist er mit roter Farbe löslich.

Durch Kochen mit rauchender NO_3H wird die anfangs violette Lösung gelbrot und scheidet beim Eingießen in kaltes Wasser einen gelben Niederschlag ab.

Eine violette Lösung des Körpers in ClH wird durch Kochen mit Sn entfärbt; aus der Lösung ließ sich aber ein kristallisierender Körper nicht isolieren.

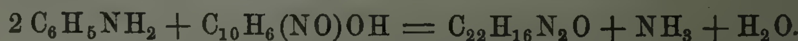
Die Analyse getrennt dargestellter Portionen und verschiedener Kristallisationen gab folgende Zahlen:

	I	II	III	IV
C	80,88	81,49	81,47	81,48
H	5,08	5,17	5,32	4,95
N	8,22	—	—	8,16

Diese Zahlen weisen auf die Formel $C_{22}H_{16}N_2O$, welche verlangt:

C	81,48	Proz.
H	4,94	„
N	8,64	„

Der dieser Formel entsprechende Körper würde durch Vereinigung von 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Nitrosonaphtol unter Abspaltung von 1 NH_3 und 1 H_2O entstanden sein, nach der Gleichung:



$$2\,C_6H_5NH_2 + C_{10}H_6(NO)OH = C_{22}H_{16}N_2O + NH_3 + H_2O.$$

Der Körper schmilzt bei 180 bis 181° und erstarrt wieder kristallinisch; bei höherem Erhitzen findet unter Entwickelung rötlich gefärbter Dämpfe, die wieder den Geruch nach Cyanphenyl erkennen lassen, Zersetzung statt.

Der oben erwähnte weißliche Niederschlag aus dem ammoniakalischen Filtrat kristallisiert aus einer Mischung von Benzol mit Alkohol in grün bis braun gefärbten Nadeln, die unter Zersetzung schmelzen.

Zu einer näheren Untersuchung war die erhaltene Menge zu gering.

Herr Kimich, der mit dem Studium der Einwirkung von Nitrosophenol auf essigsaures Anilin beschäftigt ist, hat aus dieser ammoniakalischen Lösung Phenol-diazobenzol erhalten.

Jedenfalls beweist die Entstehung so verschiedenartiger Körper, daß bei dieser Reaktion eine sehr komplizierte Zersetzung stattfindet, und daß daher ein sicherer Schluß auf die Konstitution des der Formel $C_{22}H_{16}N_2O$ entsprechenden Körpers nicht gemacht werden kann, so lange es nicht gelingt, eine Spaltung desselben in bekannte Verbindungen zu bewirken.

Nitrosonaphtol und essigsaures Paratoluidin.

Verwendet man statt Anilin festes Toluidin, so findet unter denselben Bedingungen mit Ausnahme eines kaum bemerkbaren Unter-

schiedes in den Farbennüancen eine ganz ähnliche Reaktion statt. Durch Auskochen des Rohproduktes mit verdünntem Ammoniak resultiert ebenfalls ein braungefärbtes Filtrat, welches auf Zusatz von Säuren einen gelblich weißen Niederschlag absetzt, der in braunen, dicken Nadeln kristallisiert.

Das Hauptprodukt wurde ebenfalls aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkristallisiert. Es bildet kleine, braunrote, octaëdrische Kristalle, die, bei 120 bis 125^0 getrocknet, ihren Schmelzpunkt bei 177^0 hatten und deren Analyse nach fünf- und sechsmaligem Umkristallisieren folgende Zahlen gab:

	I	II	
C	81,56	81,46	Proz.
H	5,41	5,34	"
N	—	7,99	"

Diesen Zahlen würde ein Körper von der Formel $C_{24}H_{20}N_2O$ entsprechen, welche verlangt C 81,82, H 5,68, N 7,96 Proz.; derselbe könnte entsprechend dem Anilinkörper aus 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Nitrosonaphtol unter Abspaltung von 1 NH_3 und 1 H_2O entstanden gedacht werden nach der Gleichung:



$$2\,C_6H_4.CH_3.NH_2 + C_{10}H_6(NO)OH = C_{24}H_{20}N_2O + NH_3 + H_2O.$$

Der Toluidinkörper verhält sich gegen konzentrierte Säuren fast genau so wie der Anilinkörper. Der Unterschied besteht darin, daß sich der erstere in konzentrierter SO_4H_2 nicht mit blauvioletter, sondern mit rotvioletter Farbe löst, die einen Stich ins Braune zeigt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind von denen des Anilinkörpers nicht merklich verschieden.

Durch rauchende NO_3H findet beim Kochen ebenfalls eine Überführung der anfangs violetten Lösung in eine rotgelbe statt, die, in Wasser gegossen, einen gelbroten Niederschlag abscheidet.

Gegen andere Lösungsmittel verhält er sich wie der Anilinkörper.

Nitrosonaphtolmethyl- und Nitrosonaphtoläthyläther und essigsaures Anilin.

Die beiden Methyl- und Äthyläther des Nitrosonaphtols geben mit essigsaurem Anilin ähnliche Reaktionen wie Nitrosonaphtol. Der aus dem Methyläther entstandene Körper scheint seinem Aussehen und seinen Eigenschaften zufolge mit dem aus Nitrosonaphtol gebildeten identisch zu sein, obgleich die Schmelzpunkte beider um einige Grade differieren.

Nitrosonaphtol aus β-Naphtol.

Das zum Versuche verwendete β-Naphtol wurde auf die gewöhnliche Weise aus β-Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Kali dargestellt. Es hatte seinen Schmelzpunkt bei 122 bis 123^0.

Bei der Darstellung des β-Nitrosonaphtols wurde ganz wie bei der aus α-Naphtol verfahren. Bei Zusatz der SO_4H_2 zu der Lösung von β-Naphtol und NO_2K erfolgte ein schöner, grün gefärbter Niederschlag, der aus feinen Nadeln bestand.

Die Reinigung des Niederschlages mußte auf andere Weise, als es beim α-Nitrosonaphtol geschehen, bewerkstelligt werden. Der getrocknete Niederschlag wurde mit Petroleum so lange ausgezogen, bis dasselbe nichts mehr gelöst enthielt. Beim Verdunsten des Petroleums schied sich das Nitrosonaphtol in braunen oder roten, nadelförmigen Kristallen aus, die, heiß in einer Mischung von Benzol und Petroleum gelöst, in großen, an beiden Enden zugespitzten, glänzenden, schwarzbraunen Prismen kristallisierten; zerrieben geben dieselben ein rotgelbes Pulver. In Alkalien ist es mit grüner Farbe löslich und wird daraus mit Säuren als rotgelber Niederschlag abgeschieden.

Man kann es leicht reinigen, indem man es in wenig Benzol löst und mit Ligroin fällt, wobei es sich in kleinen Kristallen abscheidet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 110°.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
C	69,37	69,36
H	3,95	4,05
N	8,22	8,09

X.

99. C. Kimich: Einwirkung aromatischer Amine auf Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin.

(Straßburg; Ber. 8, 1026 [1875].)

Schraube[1]) hat bei seiner Untersuchung über das Nitrosodimethylanilin gefunden, daß dieser Körper sich mit Anilin zu einer lockeren Verbindung vereinigt, welche in ihrem Verhalten den Additionsprodukten von Pikrinsäure zu Kohlenwasserstoffen gleicht.

Läßt man dagegen Nitrosodimethylanilin oder Nitrosophenol auf essigsaures Anilin einwirken, so findet eine tiefergehende Reaktion statt, welche eine ganze Reihe verschiedener Produkte gibt.

Das Verhalten der Nitrosokörper scheint ziemlich mannigfaltig zu sein; so hat Baeyer[2]) gezeigt, daß Nitrosobenzol mit essigsaurem Anilin Azobenzol gibt, und Fuchs hat in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt, daß Nitrosonaphtol mit essigsaurem Anilin zwar eine glatte Reaktion, aber ein kompliziert zusammengesetztes Produkt liefert.

Bei dem Studium der Einwirkung des essigsauren Anilins auf Nitrosophenol hat sich nun herausgestellt, daß die Reaktion zum Teil

---

[1]) Ber. 8, 616. — [2]) Ber. 7, 1638.

in dem Sinne der Bildung des Azobenzols verläuft, zum Teil unter Bildung eines den Fuchsschen Derivaten ähnlichen Körpers, während daneben noch mehrere sekundäre Vorgänge stattfinden.

Einwirkung von Anilin auf Nitrosophenol.

Läßt man Nitrosophenol mit einem Überschuß von essigsaurem Anilin in der Kälte stehen, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst orange, dann braun, endlich schwarzbraun und verwandelt sich in einigen Tagen in einen dicken Kristallbrei. Dieselben Veränderungen gehen vor sich, wenn man die Masse auf dem Wasserbade erwärmt, jedoch ist die Reaktion dann schon, wenigstens bei Anwendung kleinerer Mengen, in einer halben Stunde beendet.

Die Qualität der gebildeten Produkte scheint in beiden Fällen dieselbe zu sein, die Quantität ist eine verschiedene.

Werden 20 Tle. fein gepulverten Nitrosophenols mit 60 Tln. essigsaurem Anilin gemischt und die Masse auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt eine Orangefärbung ein, welche alsbald in Schwarz übergeht. Nach etwa halbstündigem Erhitzen erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten kristallinisch. Man gießt nun den Kolbeninhalt in Wasser, filtriert und wäscht den Niederschlag so lange mit Wasser aus, bis dasselbe ungefärbt abläuft.

Oxyazobenzol.

Kocht man die feste Masse mit verdünntem Ammoniak, so geht ein Teil derselben mit gelber Farbe in Lösung und kann daraus durch verdünnte Essigsäure in orangeroten Flocken abgeschieden werden. Dieser Körper ist Oxyazobenzol, welches mit dem von Kekulé und Hidegh[1]) beschriebenen, aus Phenol und Diazobenzol dargestellten identisch ist.

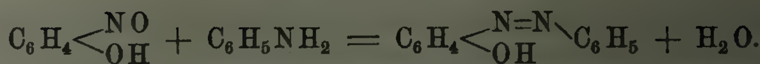
Nach mehrmaligem Umkristallisieren der Substanz aus Alkohol erhält man schöne, bei 148° schmelzende, rhombische Prismen von Orangefarbe mit schwach blauem Oberflächenglanz. Kekulé fand den Schmelzpunkt 148 bis 154°, Tschirwinsky[2]) 150°.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

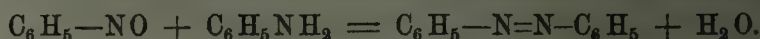
	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O$	Gefunden I	Gefunden II
C	72,72	72,68	72,8
H	5,05	5,15	5,3
N	14,14	14,06	—

Die Bildung des Oxyazobenzols aus Nitrosophenol und Anilin entspricht vollständig der Entstehung des Azobenzols aus Nitrosobenzol und Anilin:

[1]) Ber. 2, 233. — [2]) Ber. 6, 560.



$$C_6H_4<^{NO}_{OH} + C_6H_5NH_2 = C_6H_4<^{N=N\diagdown C_6H_5}_{OH} + H_2O.$$



$$C_6H_5—NO + C_6H_5NH_2 = C_6H_5—N=N—C_6H_5 + H_2O.$$

Der Rückstand des Ammoniakauszuges wurde zuerst mit kaltem und dann mit heißem Alkohol ausgewaschen. Aus der alkoholischen Lösung fällt Wasser einen gelbbraunen Körper, welcher trotz häufigen Umkristallisierens aus Alkohol und Behandeln mit Tierkohle nicht rein erhalten werden konnte. Derselbe ist in Alkohol, Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Lösungsmitteln löslich. Von angesäuertem Alkohol wird er mit schön violetter Farbe aufgenommen; Alkalien fällen ihn daraus mit schmutzig gelber Farbe.

Azophenin.

Die noch vorhandene Masse, die weder durch Alkalien noch durch Alkohol in Lösung gebracht werden konnte, wurde zur weiteren Reinigung mit wenig Benzol behandelt, welches Harze und schwarze Schmieren löst.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol und Xylol erhält man schöne, rote, bei 224^0 schmelzende Blättchen. Dieselben sind in Alkohol, Äther und Alkalien unlöslich. Zur Analyse löst man in Chloroform, scheidet mit Alkohol ab und trocknet die abgeschiedenen Kristalle bei 150^0.

Es wurde gefunden:

	I	II
C	79,1	79,36
H	5,52	5,64
N	13,12	13,4
O	2,26	1,5

Anfangs wurde angenommen, der bei der Analyse gefundene geringe, nur $2^1/_2$ Proz. betragende Sauerstoffgehalt rühre von einer Verunreinigung her und es habe daher die Substanz die Zusammensetzung n . C_6H_5N, sei also vielleicht ein Triazobenzol $(C_6H_5N)_3$.

Da aber bei vielfachem Umkristallisieren aus Benzol, Xylol und Chloroform der Kohlenstoffgehalt immer mehr abnahm und sich den oben angegebenen Zahlen näherte, so mußte der Sauerstoffgehalt angenommen werden. Es berechnet sich daher aus der Analyse eine komplizierte Formel, deren einfachster Ausdruck



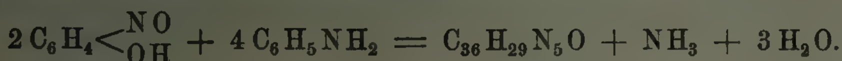
$$C_{36}H_{29}N_5O$$

ist, welcher die Zahlen

C	78,97
H	5,3
N	12,79
O	2,94

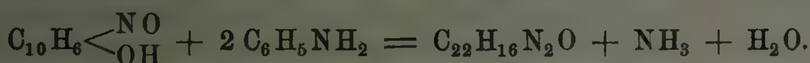
verlangt.

Ein solcher Körper kann aus Nitrosophenol und Anilin nach folgender Gleichung entstehen:



$$2\,C_6H_4<^{NO}_{OH} + 4\,C_6H_5NH_2 = C_{36}H_{29}N_5O + NH_3 + 3\,H_2O.$$

Diese Auffassung erhält dadurch eine Stütze, daß Herr Fuchs bei Einwirkung von Nitrosonaphtol auf essigsaures Anilin ebenfalls einen sauerstoffhaltigen Körper erhalten hat, entsprechend folgender Gleichung:



$$C_{10}H_6<^{NO}_{OH} + 2\,C_6H_5NH_2 = C_{22}H_{16}N_2O + NH_3 + H_2O.$$

Konzentrierte wässerige Salzsäure löst das Azophenin nicht auf, sondern schwärzt es; auf Zusatz von Alkohol tritt Lösung unter violetter Färbung ein.

Konzentrierte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit violetter Farbe, auf Wasserzusatz erhält man eine violette Flüssigkeit, ohne daß etwas ausgeschieden würde.

Erwärmt man die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure, so wird dieselbe nach und nach blau und gibt mit Wasser eine blauviolette Lösung.

In konzentrierter Salpetersäure ist das Azophenin in der Kälte nicht löslich; beim Erwärmen wird es zersetzt und gibt eine rotbraune Lösung, die auf Zusatz von Wasser Flocken von gleicher Farbe fallen läßt.

Mit Zinn und konzentrierter Salzsäure behandelt, wird der Körper mit schwach gelber Farbe gelöst. Die verdünnte Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von essigsaurem Natron einen gelblichen, kristallinischen Niederschlag ab, der aus einer neuen Base besteht. Die salzsaure Lösung gibt mit Eisenchlorid einen braunroten Niederschlag, der sich in Säuren mit blauvioletter Farbe löst und durch Alkalien daraus in roten Kristallen mit grünem Metallglanz gefällt wird.

Beim Erhitzen auf 224° schmilzt das Azophenin und verwandelt sich bei einer um wenige Grade höher liegenden Temperatur in eine andere Substanz; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer amorphen Masse mit grünem Metallglanz, welche leicht in heißem Alkohol löslich ist; beim Abkühlen scheiden sich daraus kleine, rotbraune Nadeln aus, welche sich sogleich von der ursprünglichen Substanz dadurch unterscheiden, daß sie sich in wässeriger Salzsäure mit violetter Farbe lösen.

Beim Umkristallisieren aus Alkohol zersetzt sich der Körper unter Bildung von Cyanphenyl und schwarzen Schmieren, und es muß vorerst dahingestellt werden, ob er ein einheitliches Produkt war. Erhitzt man das Azophenin oder das beim Schmelzen desselben entstehende Zersetzungsprodukt stärker, so zersetzen sich dieselben und es sublimiert ein neuer Körper in schönen, kantharidengrünen Nadeln, die in Alkohol schwer, in Benzol leicht mit starker, rotbrauner Fluorescenz löslich sind.

Der Körper ist in Salzsäure mit blauer Farbe löslich und viel beständiger als das Zwischenprodukt.

Die Untersuchung darüber ist noch nicht beendet.

Einwirkung von Paratoluidin auf Nitrosophenol.

Die Einwirkung des Nitrosophenols auf essigsaures Paratoluidin verläuft unter ganz ähnlichen Erscheinungen, und es bilden sich dabei die den beim Anilin beschriebenen drei Zersetzungsprodukten entsprechenden Substanzen. Die Trennung derselben wurde in ähnlicher Weise vorgenommen.

Oxyazobenzoltoluol.

Dieser Körper kristallisiert in schön ausgebildeten, orangeroten Prismen mit stark blauem Oberflächenglanz, welche bei 151° schmelzen.

Herr Bodewig hatte die Güte, dieselben kristallographisch zu untersuchen und teilte mir als Resultat folgendes mit:

„Kristalle des monoklinen Systems von prismatischem Habitus $\infty \bar{P} \infty$ sehr schmal.

Vorkommende Formen:

$$p = \infty P,\ \pi = \infty \bar{P} 2,\ b = \infty \bar{P} \infty,\ c = 0 P,$$
$$a : b = 0{,}6816 : 1,$$
$$\beta = 66^0\,17'.$$

	Gemessen	Berechnet
$^*p : p$ vorn	$116^0\,4'$	—
$p : \pi$	$160^0\,52'$	$160^0\,41'$
$\pi : b$	$141^0\,7'$	$141^0\,18'$
$^*b : p$	$109^0\,57'$	—
$b : \pi$	$104^0\,35'$	$104^0\,34'$

Die Ebene der optischen Achsen ist für Rot und Gelb die Symmetrieebene, die Ebene der optischen Achsen für Grün liegt senkrecht $\infty \bar{P} \infty$. Die ungefähre Messung der optischen Achsen, welche man durch c erblickt, ist für

Li-Roth	Na-Gelb	Fl-Grün
74°	$15^1/_2$°	30°

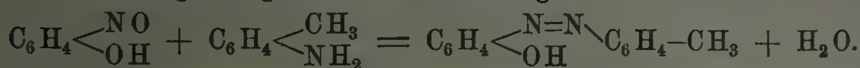
Die erste Mittellinie ist negativ und ist für Gelb 33° gegen die Normale auf $0\,P$ nach vorn geneigt, für Grün 24°."

In kaltem Wasser ist das Oxyazobenzoltoluol unlöslich, dagegen ein wenig in heißem. Alkohol, Äther, Benzol lösen es sehr leicht. Alkalien lösen es mit orangeroter Farbe und verdünnte Säuren scheiden dasselbe in Flocken wieder ab. Die ammoniakalische Lösung gibt mit salpetersaurem Silber einen schönen, kristallinischen Niederschlag von orangeglänzenden Nadeln.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	73,58	73,61
H	5,66	6,1
N	13,2	13,33

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



$$C_6H_4<^{NO}_{OH} + C_6H_4<^{CH_3}_{NH_2} = C_6H_4<^{N=N\diagdown C_6H_4-CH_3}_{OH} + H_2O.$$

Die dem zweiten Anilinkörper entsprechende Substanz ist von gelber Farbe, in fast allen Lösungsmitteln löslich und schmilzt bei 131°. Die Analyse ergab keine stimmenden Zahlen.

Azophenin des Paratoluidins.

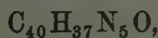
Aus dem mit Alkohol extrahierten Rückstande erhält man durch successives Umkristallisieren aus Benzol, Toluol und Chloroform das Azophenin in roten, bei 249 bis 250° schmelzenden Blättchen, welche sich im Äußeren kaum von dem Anilinkörper unterscheiden. Das Verhalten gegen Lösungsmittel stimmt mit dem des Anilinkörpers überein, ebenso das Verhalten gegen Salzsäure und Salpetersäure. Bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte erhält man eine violette Lösung, aus der bei Zusatz von Wasser die Substanz unverändert ausfällt; erhitzt man, so wird die Lösung erst blau, dann blaugrün. Wasser scheidet daraus blaue Flocken ab.

Die Erscheinungen beim Erhitzen dieses Körpers sind ganz verschieden von dem Verhalten des Anilinkörpers; es tritt kein kristallinisches Sublimat auf, und es konnte bis jetzt aus dem Rückstande keine Substanz isoliert werden.

Für die Analyse wurde das Azophenin in Chloroform gelöst, mit Alkohol abgeschieden und die abgeschiedenen Kristalle bei 150° getrocknet. Es wurde gefunden:

	I	II
C	79,8	80,1
H	6,33	6,3
N	11,4	10,7
O	2,5	2,87

Diese Zahlen führen zu der Formel:

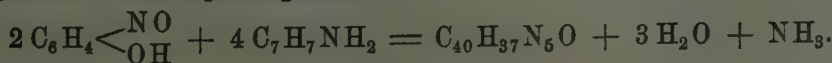


$$C_{40}H_{37}N_5O,$$

wofür berechnet ist:

C	79,6
H	6,13
N	11,4
O	2,87

welches in Übereinstimmung mit der Bildung des Azophenins des Anilins folgender Gleichung entspricht:



$$2\,C_6H_4<^{NO}_{OH} + 4\,C_7H_7NH_2 = C_{40}H_{37}N_5O + 3\,H_2O + NH_3.$$

Einwirkung von Anilin auf Nitrosodimethylanilin.

Das Nitrosodimethylanilin wirkt auf essigsaures Anilin in ähnlicher Weise wie das Nitrosophenol, und es bildet sich dabei ebenfalls Azophenin neben einer großen Menge von schmierigen Produkten, von denen ein mit Säuren violetter Körper die Hauptmenge zu bilden scheint. Zur Isolierung des Azophenins wurde die Masse zuerst mit Wasser, kaltem und heißem Alkohol extrahiert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert.

Das erhaltene Azophenin ist identisch mit dem aus Nitrosophenol und Anilin erhaltenen.

In der Literatur befindet sich meines Wissens keine Angabe, die einen Körper aus der Azopheningruppe enthält, vielleicht mit Ausnahme einer Notiz von Barsilowsky[1]), welcher aus salzsaurem Paratoluidin mit Kaliumpermanganat einen ähnlichen Körper erhalten hat, dem er die Formel $n . C_7H_7N$ beigelegt, und dessen Schmelzpunkt bei 244 bis 245° liegt.

Das Azophenin des Paratoluidins schmilzt bei 249 bis 250°.

Weitere Mitteilungen über diesen Gegenstand werden nächstens erfolgen.

XI.

99a. C. Jaeger: Über das Azophenol.

(Straßburg; Ber. 8, 1499 [1875].)

Die Überführung der Nitrosophenole in Azoderivate ist bisher nur durch Einwirkung auf Anilin und ähnliche Basen[2]) z. B. nach folgender Gleichung:



$$C_6H_4OH(NO) + NH_2 . C_6H_5 = C_6H_5(OH)NNC_6H_5$$

gelungen. Dagegen ist es nicht möglich gewesen, das Nitrosophenol durch alkoholische Kalilauge in Azo- oder Azoxyphenol zu verwandeln, obgleich die entsprechende Reaktion bei dem Nitrosodimethylanilin mit großer Leichtigkeit vor sich geht. Es zeigt sich hier in der Nitrosogruppe derselbe Unterschied im Verhalten, wie man ihn in der Nitrogruppe zwischen dem Nitrobenzol einerseits und dem Nitrophenol und besonders der Nitrobenzoesäure andererseits schon längst kennen gelernt hat. Auch durch andere Reduktionsmittel hat ter Meer[3]) aus dem Nitrosophenol nicht Azophenol darstellen können; es ist daher bemerkenswert, daß diese Umwandlung durch die Einwirkung des schmelzenden Kalis bewerkstelligt werden kann.

---

[1]) Ber. 6, 1209. — [2]) C. Kimich, Ber. 8, 1026. — [3]) Dessen Inauguraldissertation.

Einwirkung des schmelzenden Kalis auf Nitrosophenol.

Trägt man Nitrosophenol in schmelzendes Kali ein, so verpufft der größte Teil; es ist daher besser, das Nitrosophenol in konzentrierter überschüssiger Kalilauge zu lösen, einzudampfen und dann zu erhitzen. Die Masse wurde einige Zeit bei 180° gehalten und die braune Schmelze in Wasser gelöst. Salzsäure fällt aus der Lösung einen graubraunen Niederschlag, der aus heißem Wasser umkristallisiert werden kann. Besser erschien es indessen, denselben in möglichst wenig heißem Alkohol zu lösen und die mit dem gleichen Volumen Wasser versetzte Flüssigkeit bis zur anfangenden Kristallisation einzudampfen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz der Körper konstant bei 214° und schien, nach der Analyse zu urteilen, annähernd rein zu sein.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2$		I	II	III
C	67,48	67,0	67,49	67,42
H	4,7	4,9	4,9	5,2
N	13,08	13,02	—	—

Das Azophenol ist sehr beständig, läßt sich jedoch nicht unzersetzt sublimieren. In Alkohol und in Alkalien ist es leicht, in heißem Wasser und in Äther schwer löslich, in Benzol fast unlöslich. Was die Stellung der Azogruppe zu den Hydroxylen betrifft, so muß es, wenn keine Umlagerung bei der Kalischmelze eintritt, ein Paraazophenol, $C_6H_4(OH)NNC_6H_4(OH)$, sein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

124a. Paul Tönnies: Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 11, 1511 [1878].)

Bringt man eine konzentrierte Lösung von salpetrigsaurem Kali mit einer Eisessiglösung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten zusammen, so erhält man Produkte, die sich durch die Analyse als Additionsprodukte von N_2O_3 erweisen.

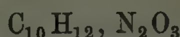
So liefert Furfurbutylen die schön kristallisierende Verbindung:



$$C_8H_{10}O, N_2O_3$$

	Berechnet	Gefunden
C	48,5	48,7
H	5	5
N	14,1	14,1

Phenylbutylen die Verbindung:



$$C_{10}H_{12}, N_2O_3$$

	Berechnet	Gefunden
C	57,7	57,6
H	5,7	5,4
N	13,5	13,8

Ebenso verhalten sich Styrol, Tolylbutylen, Anethol, Amylen, worüber nächstens berichtet werden soll.

Bei der Reduktion entstehen aus den Additionsprodukten unter Abspaltung von Ammoniak Basen, welche an der Stelle der N_2O_3-Gruppe eine Amido- und eine Hydroxylgruppe enthalten.

So liefert das Furfurbutylen ein schön kristallisierendes salzsaures Salz von der Zusammensetzung:



$$C_8H_{10}O . OH . NH_2 . HCl$$

	Berechnet	Gefunden
C	50,1	50,7
H	7,3	7,5
N	7,3	7,6

Das Platinsalz zeigte die Zusammensetzung:



$$(C_8H_{10}O . OH . NH_2 . HCl)_2PtCl_4$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	27,4	27,5

Ebenso verhält sich das Phenylbutylen, indem das daraus gewonnene salzsaure Salz folgende Zahlen lieferte:

	Berechnet	Gefunden
N	6,9	6,9

entsprechend der Formel:



$$C_{10}H_{12} . OH . NH_2 . HCl.$$

Das Platinsalz hinterließ beim Glühen 26,4 Proz. Pt, die Formel



$$(C_{10}H_{12} . OH . NH_2 . HCl)_2PtCl_4$$

verlangt 26,6 Proz. Pt.

Hiernach scheint es, daß sich das Anhydrid der salpetrigen Säure bei der Anlagerung in NO und ONO spaltet, so daß der entstehende Körper einerseits als ein Nitrososubstitutionsprodukt, andererseits als ein Salpetrigsäureäther zu betrachten ist. Hiermit stimmt das Verhalten bei der Reduktion vollständig überein, da Nitrososubstitutionsprodukte dabei in Amidokörper, Salpetrigsäureäther in Alkohole verwandelt werden.

124b. B. Aronheim: Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcinäther.

(München; Ber. **12**, 30 [1879].)

In der Absicht, einen Übergang von den Dioxybenzolen zu Trioxybenzolen zu finden, versuchte ich, den Diäthyläther des Resorcins in ein Nitrososubstitutionsprodukt zu verwandeln, um aus letzterem durch die Amidoverbindung mittelst der Grießschen Reaktion ein Oxyderivat des Äthers zu erhalten. Meine Bemühungen führten aber nicht zu diesem Ziele, weil auffallenderweise der Eintritt der Nitrosogruppe mit der Abspaltung eines Äthyls verbunden ist.

A. Fitz[1]) hat zuerst salpetrige Säure auf Resorcin einwirken lassen und dabei Dinitrosoresorcin erhalten; Stenhouse[2]) bekam bei Wiederholung dieser Versuche bessere Resultate bei Anwendung von Nitrosulfonsäure. Derselben bediente ich mich gleichfalls bei den folgenden, zur Nitrosierung des Resorcindiäthyläthers angestellten Versuchen. 5 g Resorcindiäthyläther, nach den Angaben von Barth und Senhofer[3]) dargestellt, wurden in 20 g Eisessig gelöst und 500 ccm Wasser zugefügt. Läßt man nun unter gutem Umschütteln die berechnete Menge der Salpetrigsäurelösung (welche in 100 Tln. 11 Tle. N_2O_3 und 89 Tle. Schwefelsäure enthält) allmählich durch einen Eingußtrichter unter das Niveau der Flüssigkeit zutropfen, so vollzieht sich die Umwandlung in das Nitrosoderivat mit Leichtigkeit. Der Luftzutritt ist indessen nach Möglichkeit abzuhalten; nach beendigtem Zutropfen der Lösung wird die Reaktion durch wiederholtes kräftiges Schütteln des locker verstopften Kolbens unterstützt. Der Prozeß ist nach etwa zwei- bis dreistündiger Einwirkung beendet.

Schon bei dem Zufügen der Stenhouseschen Lösung tritt in der anfangs farblosen Flüssigkeit eine dunkel weinrote Färbung ein (die jedoch bei ungehindertem Luftzutritt unter Verminderung der Ausbeute leicht in ein schmutziges Braungrün übergeht), allmählich scheidet sich sodann ein dunkel gefärbtes Öl aus, und gleichzeitig bildet sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag. Nach zweistündigem Stehen ist die Farbe der Flüssigkeit in Gelbrot bis Hellgelb umgeschlagen und die Abscheidung des Reaktionsproduktes beendet. Man befreit nun den Niederschlag von der wässerigen Flüssigkeit durch Filtration und Absaugen, entfernt durch Abpressen den größten Teil des anhaftenden Öles und kann den Preßrückstand durch Abwaschen mit Alkohol und Äther reinigen. Zweckmäßiger aber behandelt man denselben mit verdünnter Natronlauge, filtriert die kaffeebraune Lösung von ungelöstem Öl ab (durch ein angefeuchtetes Filter) und fällt den Nitrosokörper aus

[1]) Ber. **8**, 631. — [2]) Lieb. Ann. **188**, 353. — [3]) Lieb. Ann. **164**, 109 u. Ber. **11**, 1569, Anmerk.

dem Filtrate durch Ansäuern aus. Derselbe scheidet sich dabei in hellgelben Flocken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum die Zusammensetzung eines Mononitrosoresorcinmonoäthyläthers besitzen.

0,2840 g Substanz ergaben 22,2 ccm Stickstoff bei 20° C und bei 714 mm Barometerstand; entsprechend 0,02381 g Stickstoff = 8,38 Proz. Stickstoff.

0,1485 g Substanz ergaben 0,0731 g Wasser und 0,3108 g Kohlensäure = 5,45 Proz. Wasserstoff und 57,08 Proz. Kohlenstoff.

	Berechnet für		
	$C_6H_3(OC_2H_5)OHNO$	$C_6H_3(OH)_2NO$	Gefunden
C	57,48	51,80	57,08
H	5,39	3,59	5,45
N	8,38	10,07	8,38

Die Analysen ergaben somit die der Formel $C_6H_3(OC_2H_5)OHNO$ entsprechende Zusammensetzung und das Nitrosoderivat ist demgemäß als saurer Äthyläther des Mononitrosoresorcins zu bezeichnen. Dieser Körper ist ungemein beständig, löst sich außer in Alkalilaugen in keinem der üblichen Lösungsmittel und zeigt die typischen Reaktionen der Nitrosophenole. Beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne vorher zu schmelzen, erst über 150° C. Mit Eisessig und Anilin liefert er einen beim Verdünnen mit brauner Farbe fällbaren Azokörper. Mit Reduktionsmitteln gibt er Veranlassung zur Entstehung einer leicht löslichen Base, deren Lösungen sich an der Luft intensiv blau färben. Diese Base ist indes so leicht zersetzlich, daß sich die Isolierung derselben nicht bewerkstelligen läßt. Durch konzentrierte Salpetersäure wird der Nitrosoresorcinäther in ein Dinitroderivat verwandelt. Zunächst löst sich der Nitrosokörper in der konzentrierten Säure auf, bald jedoch scheidet sich ein Teil des Reaktionsproduktes in langen, dünnen Nadeln aus. Zur vollständigen Abscheidung versetzt man mit Wasser und kristallisiert den Niederschlag aus viel heißem Wasser um. Man erhält so lange, blendend weiße Nadeln des Nitroproduktes; dieselben schmelzen bei 75° C, sind schwer in kaltem, leichter und mit intensiv gelber Farbe in heißem Wasser löslich und besitzen die der Formel $C_6H_2(OH)(NO_2)_2OC_2H_5$ entsprechende Zusammensetzung; 0,3015 g Substanz lieferten 36,55 ccm Stickstoff bei 20° C und bei 721 mm Barometerstand, entsprechend 12,93 Proz. Stickstoff. Die Formel $C_6H_2(OH)(NO_2)_2OC_2H_5$ verlangt 12,28 Proz. Stickstoff.

Durch alle diese Reaktionen ist das Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf den neutralen Resorcinäther als wahres Nitrosophenol charakterisiert, wobei bemerkenswert ist, daß in diesem Falle nur eine Nitrosogruppe in das Resorcin eintritt, während Fitz bei der Einwirkung von salpetriger Säure stets ein Dinitrosoderivat erhielt. Die Überführung desselben in ein Trioxybenzol durch Diazotierung der Amidoverbindung war nicht möglich, weil nach Abspaltung der Äthoxylgruppe schon bei der Reduktion der Nitrosogruppe alle jene Schwierig-

keiten zu überwinden wären, welche sich der Reduktion der mehratomigen Phenole hindernd entgegenzusetzen pflegen. Der Versuch, diese Schwierigkeiten durch nachträgliche Ätherifizierung des sauren Äthers zu umgehen, stieß gleichfalls auf unüberwindliche Hindernisse. Wie ter Meer[1]) beim Nitrosophenol machte ich die Beobachtung, daß das Kalium- und Silbersalz des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers auf Brom- und Jodäthyl ohne Alkoholzusatz nicht einwirken, daß aber durch den Alkohol komplizierte Reaktionen eingeleitet werden.

124c. Paul Tönnies: Einwirkung von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. **12**, 169 [1879].)

In einer früheren Notiz[2]) habe ich mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe Additionsprodukte von Salpetrigsäureanhydrid zu denselben entstehen.

Es war zu erwarten, daß das Chloranhydrid der salpetrigen Säure, das Nitrosylchlorid, ein ähnliches Verhalten zeigen würde, was denn auch in der Tat der Fall ist. So gibt Nitrosylchlorid mit Amylen eine prächtig kristallisierende Verbindung, welche sich durch die Analyse als das Additionsprodukt beider erwies: $C_5H_{10}NOCl$.

	Berechnet	Gefunden
C	44,3	44,4
H	7,4	verunglückt
N	10,3	10,5
Cl	26,2	26,0

Anethol liefert die Verbindung $C_6H_4<^{OCH_3}_{C_3H_5 . NOCl}$.

	Berechnet	Gefunden
C	56,2	56,2
H	5,6	5,5
N	6,6	6,9
Cl	16,6	16,6

Bei der Reduktion der Amylenverbindung entsteht Amylamin, dessen Platinsalz beim Glühen 33,8 Proz. Platin hinterließ, die Formel verlangt 33,7 Proz. Platin. Desgleichen erhält man durch Reduktion der Anetholverbindung eine Base, welche der Zusammensetzung



$$C_6H_4<^{OCH_3}_{C_3H_6 . NH_2}$$

entspricht.

---

[1]) Dissertation, Straßburg 1875, S. 35. — [2]) Ber. **11**, 1511.

Es bietet somit diese Reaktion ein bequemes Mittel für die Darstellung primärer Amine und es wird ihre Anwendbarkeit auf andere ungesättigte Verbindungen weiter untersucht werden. Zugleich möchte ich mir die Mitteilung erlauben, daß ich im Begriff bin, die Einwirkung von Untersalpetersäure und von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Verbindungen zu studieren.

---

133. H. F. Morley: Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Mono- und Diäthylendiphenyldiamin.

(München; Ber. 12, 1793 [1879].)

Zur Vervollständigung der Kenntnisse der Nitrosoverbindungen hielt es Herr Prof. Baeyer für wünschenswert, auch die Nitrosoderivate komplizierterer Basen darzustellen und deren Verhalten zu studieren, da möglicherweise interessante Spaltungsprodukte oder Azoderivate zu erhalten waren.

Ich wählte als Ausgangsmaterial die von Hofmann dargestellten und leicht zu beschaffenden Mono- und Diäthylendiphenyldiamine, besonders auch um zu sehen, ob vielleicht in letzterem Falle die Nitrosogruppe in den aromatischen Kern oder in die Gruppe C_2H_4 eintritt.

Äthylendiphenyldiamin.

Die Base ist schon vor 20 Jahren von Hofmann[1]) beschrieben worden, jedoch ist die Darstellung derselben etwas einfacher als er angibt. Erwärmt man 1 Mol. Äthylenbromid mit 4 Mol. Anilin in einem geräumigen Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade, so tritt nach einiger Zeit eine heftige Reaktion ein, wobei die ganze Masse ins Sieden gerät und bald erstarrt. Der Kolbeninhalt besteht nun aus bromwasserstoffsaurem Anilin und freiem Äthylendiphenyldiamin; man behandelt mit Wasser, wobei das freie Diamin ungelöst zurückbleibt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus gleichen Volumen Alkohol und Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, bildet es glänzende Blättchen, die bei 63° schmelzen, auch nach mehrmaligem Umkristallisieren bleibt der Schmelzpunkt 63°; Hofmann gibt 59° an. Die Ausbeute beträgt circa 80 Proz. der theoretischen Menge; Hofmann, der nicht erwärmte, erhielt ein harzartiges Produkt und mußte sich deshalb einer viel umständlicheren Reinigungsmethode bedienen.

Äthylendiphenyldinitrosamin.

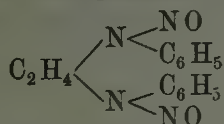
5 g Äthylendiphenyldiamin werden in 25 g Salzsäure, die mit 150 g Wasser verdünnt sind, gelöst und langsam mit 2 Mol. salpetrig-

[1]) Proc. roy. soc. 10, 104; Journ. f. pr. Chem. 80, 161; Jahresber. 1858, 388.

saurem Natron (in wenig Wasser gelöst) versetzt, es entsteht ein gelblichgrüner, körniger Niederschlag; derselbe wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen, wobei 5 g trockene Substanz erhalten wurden. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig erhält man den Körper in schwach gefärbten Blättchen, die bei 157° schmelzen und die bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_2$		Gefunden
C	62,22	62,47
H	5,19	5,34
N	20,74	20,19

Demnach ist der Körper das gesuchte Äthylendiphenyldinitrosamin,



Derselbe zeigt die Liebermannsche Reaktion und bildet keine Salze; durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht das ursprüngliche Äthylendiphenyldiamin.

Versuche, die angestellt wurden, um durch Natriumamalgam oder Zinkstaub das entsprechende Hydrazin zu erhalten, waren erfolglos, es entstand immer nur die ursprüngliche Base wieder.

Das Nitrosamin ist in Wasser, kaltem Alkohol und Äther unlöslich, kann aber aus heißem Alkohol, Benzol oder Eisessig umkristallisiert werden.

Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin.

Das Diäthylendiphenyldiamin wurde nach der Vorschrift von Hofmann[1]) dargestellt durch Erhitzen von gleichen Gewichtsteilen Anilin und Äthylenbromid. Die Ausbeute war leider eine schlechte.

Bei der Einwirkung von Äthylenbromid auf Äthylendiphenyldiamin im geschlossenen Rohre bei 100 bis 120° ist die Ausbeute etwas besser.

Ebenso entstand das Diäthylendiphenyldiamin, als ich zum Zwecke des Methylierens Äthylendiphenyldiamin mit Salzsäure und Methylalkohol mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzte; ohne die Gegenwart von Alkohol wurde die Base nicht gespalten.

Zur Nitrosierung wurde je 1 g der Base in 20 g Salzsäure und 700 g Wasser gelöst, hierzu setzt man eine Lösung von 1 g salpetrigsaurem Natron, filtriert nach einer halben Stunde von etwas abgeschiedenem Harze ab und versetzt das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak.

Der entstandene grünlichgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet; derselbe ist schwer zu reinigen. Aus Aceton erhält man eine mikroskopische, moosartige Kristallbildung; nach dem Lösen in Aceton, Zusatz der zweifachen Menge Alkohol und

---

[1]) Proc. roy. soc. 9, 277; Jahresber. 1858, 352.

Eindampfen bis auf ein Drittel des Volumens erhält man ihn in kurzen, schwarzen Nadeln, die bei der Analyse leidliche Zahlen für Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin ergaben:

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4O_2$	Gefunden
C	64,8	63,99
H	5,40	5,69
N	18,92	18,08

Die Base zeigt die Liebermannsche Reaktion nicht, beim Erhitzen wird sie dunkler und scheint bei 180° vollständig zersetzt zu sein.

Siedende, wässerige Natronlauge verändert die Nitrosoverbindung nicht.

Alkoholisches Kali verwandelt sie in einen rotbraunen Körper.

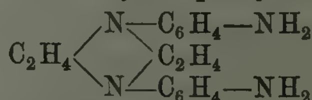
Mit übermangansaurem Kali liefert sie einen gelben Körper, der wahrscheinlich die entsprechende Nitroverbindung ist.

Diäthylendiphenylentetramin.

Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin wurde in mäßiger Wärme mit Zinn und Salzsäure reduziert, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Flüssigkeit etwas eingeengt und heiß mit Ammoniak versetzt; es wurden so schöne, silberglänzende Blättchen der freien Base erhalten, die bei 221° schmolzen. Beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wurden ähnliche, silberglänzende Blättchen von gleichem Schmelzpunkt erhalten; die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	71,64	71,50
H	7,46	7,77
N	20,90	20,55

Der Körper ist daher Diäthylendiphenylentetramin,



Die Ausbeute ist quantitativ. Die Base ist schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol. Die Lösungen färben sich an der Luft rosa.

Die Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid eine tief violette Färbung.

---

269. Mit Eduard Knorr: Die Methylester der wahren Nitrosophenole und das o-Nitrosophenol.

(München; Ber. 35, 3034 [1902].)

Bekanntlich hat Goldschmidt[1]) zuerst nachgewiesen, daß das p-Nitrosophenol das Monoxim des Chinons ist. Spätere Untersuchungen[2]) haben denn auch gezeigt, daß man bei der Methylierung des Nitroso-

[1]) Ber. 17, 801 [1884]. — [2]) Bridge, Lieb. Ann. 277, 86 [1893].

phenols den Methyläther des Chinonoxims und nicht den Methylester des wahren Nitrosophenols erhält, daß man also zur Gewinnung des letzteren darauf angewiesen ist, einen anderen Weg einzuschlagen. Caro[1]) hat nun durch die Überführung des Anilins in Nitrosobenzol mittelst der nach ihm benannten Säure eine hierzu geeignete Methode aufgefunden, und wir haben durch die Anwendung derselben in der Tat die Anisidine mit Leichtigkeit in die Nitrosoanisole, d. h. in die Ester der wahren Nitrosophenole überführen können.

Im folgenden sind das p- und das o-Nitrosoanisol beschrieben. Ersteres haben wir nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten können, weil es nicht möglich war, gleichzeitig gebildetes p-Nitroanisol zu entfernen. Das o-Nitrosoanisol dagegen wurde ohne weiteres im Zustande völliger Reinheit erhalten, was wahrscheinlich seiner größeren Beständigkeit gegen Oxydationsmittel zuzuschreiben ist.

Im Besitze des o-Nitrosoanisols versuchten wir daraus das ebenfalls noch unbekannte o-Nitrosophenol darzustellen. Dabei begegneten wir aber großen Schwierigkeiten. Säuren verharzen das o-Nitrosoanisol sehr leicht; Alkalien, welche die p-Verbindung sehr leicht verseifen, sind nahezu ohne Einwirkung darauf. Endlich gelang uns die Lösung des Problems durch Eintropfen einer wässerigen Lösung des o-Nitrosoanisols in eine kochende Lösung von saurem schwefelsaurem Kalium. Letzteres verseift die Verbindung so schnell wie eine Mineralsäure, wirkt aber langsamer verharzend auf das gebildete Nitrosophenol ein. Durch den Wasserdampf wird ferner die Substanz sofort der schädlichen Einwirkung der sauren Flüssigkeit entzogen. Das o-Nitrosophenol gleicht in seinem Verhalten, so weit wir es bis jetzt konstatieren konnten, ganz dem p-Nitrosophenol. Es ist daher wahrscheinlich auch identisch mit dem Monoxim des Orthochinons. Da das o-Chinon ebenfalls noch nicht bekannt ist, beabsichtigen wir die Darstellung desselben aus dem Monoxim zu versuchen.

Das Monoxim eines o-Chinons ist bekanntlich in der Naphtalinreihe dargestellt worden. Der Beschreibung nach ist es unserem Körper sehr ähnlich.

p-Nitrosoanisol.

Bei der Einwirkung von Caroscher Säure auf p-Anisidin bildet sich, auch bei Anwendung eines Überschusses der Base, immer neben dem Nitrosokörper p-Nitroanisol, welches sich wegen der Ähnlichkeit seiner Eigenschaften von dem Nitrosokörper nicht trennen läßt.

In die neutralisierte und dann mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von Caroscher Säure wurde unter Kühlung mittelst Kältemischung eine eiskalte wässerige Lösung der berechneten Menge p-Anisidin rasch eingegossen. Das in grünlichen Flocken ausgeschiedene Reaktions-

[1]) Zeitschr. für angew. Chem. **1898**, 845.

produkt wurde sofort filtriert, mit Wasser gut ausgewaschen und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und die getrocknete Ätherlösung im Vakuum über Chlorcalcium und Ätznatron eingedunstet. Es hinterbleiben große, blaugrüne Prismen, welche bei circa 32 bis 34° zu einer blaugrünen Flüssigkeit schmelzen.

0,1447 g Substanz: 0,3108 g CO_2, 0,0665 g H_2O. — 0,1611 g Substanz: 3440 g CO_2, 0,0653 g H_2O. — 0,1846 g Substanz: 16,2 ccm N (13,5°, 721,5 mm). — 0,2111 g Substanz: 0,3458 g AgJ (nach der Zeiselschen Methode).

(Nitrosoanisol)	$C_7H_7O_2N$.	Ber.	C 61,31,	H 5,11,	N 10,22,	CH_3O 22,63.
(Nitroanisol)	$C_7H_7O_3N$.	„	„ 54,90,	„ 4,58,	„ 9,15,	„ 20,26.
		Gef.	„ 58,58, 58,24,	„ 5,11, 4,5,	„ 10,13,	„ 21,6.

Das p-Nitrosoanisol löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht mit blaugrüner Farbe. In kaltem Wasser ist es unlöslich; mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. An der Luft oder über Schwefelsäure zersetzt es sich ziemlich rasch. Am längsten hält es sich über Chlorcalcium und Ätznatron.

Verdünnte Schwefelsäure verseift das p-Nitrosoanisol, besonders wenn dasselbe in Lösung ist, leicht zu p-Nitrosophenol, während das beigemengte p-Nitroanisol unangegriffen bleibt. Auch heiße verdünnte Essigsäure verseift die Substanz allmählich. Durch verdünnte Natronlauge oder verdünnte alkoholische Kalilauge wird das p-Nitrosoanisol in der Kälte allmählich, in der Wärme rascher zu p-Nitrosophenol verseift. Kalilauge 1 : 1, sowie Eisessig wirken bei mehrtägigem Stehen noch nicht auf die Substanz ein.

0,7 g Substanz wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur hatte sie eine dunkelbraune Farbe angenommen. Die Lösung wurde mit Wasser gefällt, alkalisch gemacht und vom Nitroanisol abfiltriert. Die Ausbeute an reinem p-Nitroanisol vom Schmelzpunkt 55° betrug 0,2 g. Das Filtrat wurde angesäuert und ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung hinterließ beim Eindunsten im Vakuum 0,3 g Rückstand, welcher sich als p-Nitrosophenol erwies. Nach dem Umkristallisieren schmolz die Substanz unter Zersetzung bei 124 bis 130°, gleichzeitig mit einem Vergleichspräparat, und gab die Liebermannsche Reaktion.

o-Nitrosoanisol.

In die schwach essigsaure Lösung von Caroscher Säure wird unter guter Kühlung eine eiskalte wässerige Emulsion von reinem o-Anisidin unter Rühren rasch eingetragen. Nach etwa fünf Minuten werden die abgeschiedenen braunen Flocken rasch abfiltriert und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Das o-Nitrosoanisol geht mit Wasserdampf sehr rasch über und scheidet sich im Destillat in gelben Flocken

ab. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz mit Chloroform aufgenommen, die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung im Vakuum über Chlorcalcium und Ätznatron eingedunstet, der Rückstand schließlich in Aceton gelöst und mit Petroläther gefällt. Durch öfteres Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther erhält man das o-Nitrosoanisol in völlig reinem Zustande in Form von farblosen, schillernden, sechsseitigen Kristallblättchen. Es schmilzt unter Grünfärbung unzersetzt bei 103°. Die Ausbeute beträgt 30 bis 36 Proz. der Theorie.

0,1792 g Substanz: 0,4000 g CO_2, 0,0837 g H_2O. — 0,2239 g Substanz: 20,2 ccm N (18,5°, 722 mm).

$C_7H_7O_2N$.	Ber.	C 61,31,	H 5,11,	N 10,22.
	Gef.	„ 60,88,	„ 5,19,	„ 9,87.

Aus der essigsauren Mutterlauge kann noch etwas Nitrosoanisol isoliert werden, neben einer Substanz, die ein rotes, kristallinisches Natriumsalz bildet und noch nicht näher untersucht ist.

Das o-Nitrosoanisol ist in reinem Zustande völlig beständig. Es löst sich nicht unbeträchtlich in kaltem, leichter in heißem Wasser, mit dessen Dämpfen es sich leicht verflüchtigt. Leicht löslich ist es in Chloroform, Alkohol, Essigester, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwerer löslich in Äther, sehr schwer löslich in Petroläther. Seine Lösungen sind grün gefärbt. Gegen Alkali ist das o-Nitrosoanisol im Gegensatz zur p-Verbindung sehr beständig. Nur durch kochende starke Kalilauge wird es allmählich zersetzt. Durch Säuren wird es in der Kälte langsam, in der Hitze rasch verharzt.

o-Nitrosophenol (o-Chinonoxim).

Eine heiße wässerige Lösung des o-Nitrosoanisols wird zu einer im Fraktionierkolben siedenden Lösung von Kaliumbisulfat zugetropft und das sofort mit dem Wasser übergehende Reaktionsprodukt in reiner Natronlauge aufgefangen. Die alkalische Lösung wird zur Entfernung unzersetzt mitübergegangenen Nitrosoanisols mit Chloroform ausgeschüttelt, wodurch man etwa $^1/_5$ des Ausgangsmaterials zurückgewinnt, sodann im Scheidetrichter mit Chloroform unterschichtet und nach dem Ansäuern mit saurem Kaliumsulfat rasch ausgeschüttelt. Die dunkelgrün gefärbte Chloroformlösung wird sofort mit Wasserdampf destilliert und die durch Umschütteln erhaltene Chloroformlösung mit einer nicht ganz genügenden Menge carbonatfreier Natronlauge ausgeschüttelt. Die dunkelrot gefärbte Lösung des Natriumsalzes wird schließlich auf dem Wasserbade eingedampft.

Man erhält so das Natriumsalz des o-Nitrosophenols in dunkelroten Blättchen mit grünem Oberflächenglanz. Die Ausbeute beträgt etwa 20 Proz. der Theorie. Beim Erhitzen verpufft das Salz. Es ist leicht löslich in Wasser mit dunkel rotbrauner Farbe, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Ligroin, Benzol und Toluol. Verdünnte

Schwefelsäure scheidet das freie o-Nitrosophenol als Öl ab. Ob es zum Kristallisieren zu bringen ist, haben wir noch nicht feststellen können. Auch durch Kohlensäure wird das Natriumsalz zerlegt. Chlorbaryum fällt ein schwer lösliches Baryumsalz. Silbernitrat fällt aus der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes das Silbersalz als schweren, feinkristallinischen, beinahe schwarzen, im durchfallenden Licht dunkelblauen Niederschlag. Das Silbersalz verpufft bei Berührung mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure, sowie beim Erhitzen.

0,1883 g Substanz: 0,1158 g AgCl (wegen der Explosivität des Salzes wurde die Substanz nach sorgfältigem Benetzen mit Wasser in einem Rundkolben zuerst mit verdünnter Salpetersäure, später mit roter, rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten und die Salpetersäure abgedampft war. Dann wurde in viel Wasser gegossen, mit Salzsäure gefällt und in der üblichen Weise weiter verarbeitet). — 0,2449 g Substanz: 0,2838 g CO_2, 0,0446 g H_2O. — 0,2740 g Substanz: 15,4 ccm N (19°, 719 mm).

$C_6H_4O_2NAg$.	Ber.	Ag 46,96,	C 31,3,	H 1,74,	N 6,09.
	Gef.	„ 46,28,	„ 31,6,	„ 2,02,	„ 6,10.

XI.

ÜBER FURFUROL.

105. Über das Furfurol.

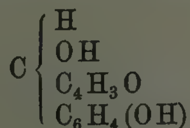
Erste Mitteilung.

(München; Ber. 10, 355 [1877].)

In einer früheren Mitteilung über die Kondensationsprodukte der Aldehyde mit den Phenolen[1]) habe ich angegeben, daß das Furfurol mit Resorcin und Pyrogallussäure grün gefärbte Substanzen liefert, welche in ihrem Verhalten an die Farbstoffe des Chlorophylls erinnern. Diese Bemerkung hat bei den Botanikern Beachtung gefunden und Sachsse[2]) hat das Spektrum des Furfurolfarbstoffs mit dem des Chlorophylls verglichen, wobei sich eine gewisse Ähnlichkeit zwischen denselben herausgestellt hat. Ebenso hat sich Wiesner[3]) eingehend mit dieser Frage beschäftigt.

Infolgedessen ist im hiesigen Laboratorium das Studium der Phenolkondensationen mit einfachen Aldehyden und Acetonen in umfassender Weise in Angriff genommen, und zu gleicher Zeit die für das Verständnis jener Reaktion ebenso notwendige Untersuchung über die noch so wenig aufgeklärte Natur der Furfurolgruppe, deren erste Resultate hier mitgeteilt werden sollen, unternommen worden. Hierbei wurde zunächst die Frage zu beantworten gesucht, ob die grüne Färbung bei der Furfurol-Phenolkondensation von der Anwesenheit des Phenols bedingt ist oder nicht.

Reines Furfurol wird durch konzentrierte Salzsäure nicht verändert, auf Zusatz von Phenol tritt eine blaue Färbung auf, die nach dem Verdünnen mit Alkohol einer mehr oder weniger beständigen grünen Platz macht. Nach den Erfahrungen, welche bei den Aldehydkondensationen gemacht sind, kann ein einfaches Kondensationsprodukt zwischen Furfurol und einem Phenol aller Wahrscheinlichkeit nach nicht gefärbt sein. Nimmt man nun den einfachsten beobachteten Fall, daß 1 Furfurol sich mit 1 Phenol verbindet, so erhält man die Gruppe



$$C\begin{cases}H\\OH\\C_4H_3O\\C_6H_4(OH)\end{cases}$$

[1]) Ber. 5, 26. — [2]) Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteïnsubstanzen, Leipzig, 1877, S. 8. — [3]) Die Entstehung des Chlorophylls in der Pflanze. Wien, 1877.

aus der durch weitere Kondensation oder Zersetzung der grün gefärbte Körper entstehen mußte. Diese hypothetische Gruppe ist aber nichts anderes als ein phenolsubstituierter Furfuralkohol, und in der Tat gibt auch der Furfuralkohol mit Salzsäure eine grüne Färbung. Limpricht[1]) sagt zwar, dieser Alkohol werde durch Säuren rot, sein Produkt ist aber der Darstellungsmethode nach offenbar unrein gewesen. Auf glatte Weise erhält man diesen Körper durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige, mit Essigsäure stets ganz schwach sauer gehaltene Lösung von Furfurol. Die Flüssigkeit bleibt farblos und es scheidet sich nichts aus, beim Extrahieren mit Äther erhält man den Alkohol als einen Sirup, der im Exsiccator allmählich zu einem farblosen Firnis eintrocknet und mit Salzsäure benetzt sofort grün wird.

Wenn hierdurch nun auch erwiesen ist, daß das Auftreten einer grünen Färbung nicht von dem Vorhandensein eines Phenols abhängig ist, so eignet sich der Furfuralkohol doch schwerlich zur weiteren Verfolgung des Gegenstandes, weil derselbe sich ähnlich, aber noch leichter als das Saligenin, sowohl mit den eigenen als auch fremden Molekülen zu höchst komplizierten Verbindungen kondensiert.

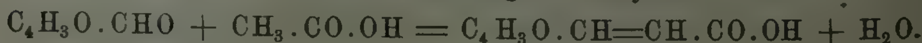
Im Kampfe mit diesen Schwierigkeiten wurde ich durch die Notiz von Tiemann und Herzfeld[2]) auf die Perkinsche Zimtsäurereaktion aufmerksam gemacht und erhielt mittelst derselben sofort die merkwürdigsten Resultate, durch deren Veröffentlichung ich Herrn Perkin nicht zu nahe zu treten hoffe, weil ich mich seines ausgezeichneten Verfahrens zur Beantwortung von ganz anderen Fragen bedienen möchte.

Furfuracrylsäure.

1 Tl. Furfurol wurde mit 2 Tln. essigsaurem Natron und 4 Tln. Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die etwas dunkel gewordene Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einer Kristallmasse, welche sich in warmer Sodalösung beinahe vollständig löst. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich aus der Lösung ein reichlicher, aus großen, gelblichen Nadeln bestehender Niederschlag ab, dessen Menge der des angewendeten Furfurols beinahe gleichkommt. Mit Tierkohle gereinigt, kristallisiert die Substanz beim Erkalten einer heißen, wässerigen Lösung in dünnen, mehrere Centimeter langen, farblosen, spröden Nadeln, welche die Zusammensetzung $C_7H_6O_3$ besitzen. Die Formel verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	60,87	60,66
H	4,35	4,62

Die Entstehung der Säure entspricht durchaus der Bildung der Zimtsäure aus Bittermandelöl und Essigsäureanhydrid:



$$C_4H_3O.CHO + CH_3.CO.OH = C_4H_3O.CH{=}CH.CO.OH + H_2O.$$

[1]) Lieb. Ann. 165, 300. — [2]) Ber. 10, 69.

Bezeichnet man die Gruppe C_4H_3O mit dem Namen „Furfur“, so ist die neue Substanz die Furfuracrylsäure.

Die der Salicylsäure isomere Säure riecht zimtartig, schmilzt bei 135° und ist leicht ohne Zersetzung auch schon mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich (circa 500 Tle.), in heißem leichter und kristallisiert beim Erkalten der Lösung sofort. Die Furfuracrylsäure wird durch konzentrierte Salzsäure mit grüner Farbe gelöst, welche ziemlich beständig ist. Auch konzentrierte Schwefelsäure gibt damit ein grünes Kondensationsprodukt. Mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung behandelt, gibt sie

Furfurpropionsäure.

Diese Säure ist in Wasser weit leichter löslich. Durch Äther daraus extrahiert, bleibt sie beim Verdunsten desselben als farblose, kristallinische Masse zurück, die schon bei circa 50 bis 51° schmilzt und den eigentümlichen Geruch der Furfuracrylsäure in verstärktem Maße besitzt. Die Formel $C_7H_8O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	60,0	60,13
H	5,71	5,82

entsprechend der Konstitution: $C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO.OH$.

Die Furfurpropionsäure wird durch Salzsäure gelb gefärbt und gibt beim Erwärmen damit eine rotgelbe Lösung, welche eine neue, nicht flüchtige Säure enthält, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist.

---

107. Über das Furfurol.

Zweite Mitteilung.

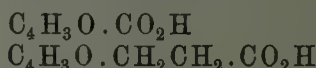
(München; Ber. 10, 695 [1877].)

In der ersten Mitteilung[1]) habe ich die Furfuracrylsäure beschrieben, welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Furfurol entsteht und der Zimtsäure entspricht. Diese Säure nimmt, wie angegeben, noch zwei Wasserstoffatome bei der Behandlung mit Natriumamalgam auf und geht in die Furfurpropionsäure über, während der zugrunde liegende Furfurolkern, wie bei allen Gliedern dieser Gruppe, unverändert bleibt. Dagegen widersteht dieser Kern den Oxydationsmitteln nicht und wird, wie Limpricht[2]) gezeigt hat, besonders glatt durch Oxydation mit wässerigem Brom gesprengt. Hierbei wird aber nach Limpricht auch bei der gemäßigten Einwirkung stets ein Atom in Form von Kohlensäure abgespalten, so daß man nur Körper mit 4 At. Kohlenstoff und zwar zuerst $C_4H_4O_3$ und später bei Einwirkung

[1]) Ber. 10, 355 [1877]. — [2]) Lieb. Ann. 165, 284.

von überschüssigem Brom die Mucobromsäure von Schmelz und Beilstein, $C_4H_2Br_2O_3$, erhält. Die Furfuracrylsäure verhält sich nun nicht so glatt gegen dies Reagens, wohl aber die Furfurpropionsäure.

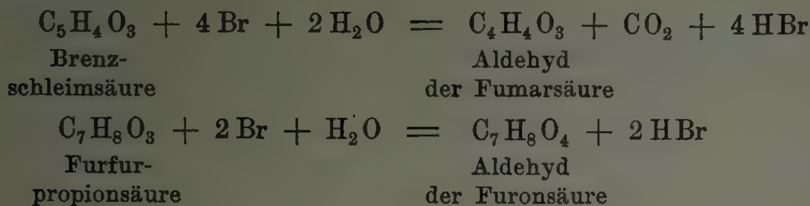
Zuerst wurde versucht, eine der gut kristallisierenden Mucobromsäure entsprechende Substanz darzustellen. Trägt man Brom in eine kalte, wässerige Lösung von Furfurpropionsäure ein, so werden die ersten Anteile sofort unter Entfärbung zersetzt, bei weiterem Zusatz bleibt die Farbe des Broms bestehen und es bedarf der Erwärmung, um die Reaktion zu Ende zu führen. Man erhält nach mehrstündiger Digestion mit überschüssigem Brom bei 100⁰ ein schweres Öl und eine wässerige Flüssigkeit, welche, mit Äther extrahiert, nach dem Verdunsten desselben einen farblosen, nach Bromal riechenden Sirup liefert, welcher nur wenig nadelförmige Kristalle absetzt. Ein besserer Erfolg wurde durch gemäßigte Einwirkung von Brom erzielt. Limpricht hat a. a. O. die Beobachtung gemacht, daß auf Zusatz von Brom zu einer wässerigen Brenzschleimsäurelösung rasche Entfärbung stattfindet, solange das Verhältnis 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Brenzschleimsäure nicht überschritten ist. Hierbei wird unter Kohlensäureentwickelung ein Körper $C_4H_4O_3$ gebildet, den Limpricht als Aldehyd der Fumarsäure anspricht, weil derselbe beim Kochen mit Silberoxyd eine sich wie Fumarsäure verhaltende, übrigens nicht analysierte Säure liefert. Vergleicht man die Formeln der Brenzschleimsäure und der Furfurpropionsäure:



$$C_4H_3O.CO_2H$$
$$C_4H_3O.CH_2CH_2.CO_2H$$

so erscheint es wahrscheinlich, daß, wenn die Kohlensäureabspaltung bei der Brenzschleimsäure von der Zerstörung der Carboxylgruppe abhängt, bei der Furfurpropionsäure keine Kohlensäure entwickelt werden würde, weil die Carboxylgruppe in derselben durch die Einschiebung zweier CH_2-Gruppen fester gebunden ist. Die Erfahrung hat dies vollkommen bestätigt und ferner gezeigt, daß die Kohlensäurebildung bei der Brenzschleimsäure nicht auf einer einfachen Abspaltung der Kohlensäure, sondern auf einer Oxydation der betreffenden Stelle beruht, da von der Furfurpropionsäure nicht 4, sondern 2 At. Brom in der Kälte aufgenommen werden. Der sich dabei bildende Körper wird aus der, wenn nötig mit schwefliger Säure vollständig entfärbten Flüssigkeit durch Äther extrahiert, nach dessen Verdunsten er in bräunlichen Kristallen zurückbleibt, die sich beim Stehen vollständig verschmieren. Aus diesem Grunde, und weil Limpricht mit dem entsprechenden Körper $C_4H_4O_3$ auch schlechte Erfahrungen gemacht hat, hielt ich mich mit dem Studium desselben nicht weiter auf, sondern ging sogleich einen Schritt weiter, indem der Körper, ohne ihn zu isolieren, durch Oxydation mit 1 Mol. Silberoxyd in eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_7H_8O_5$ übergeführt wurde. Hierdurch wird es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß das Produkt der Einwirkung des

Broms der Aldehyd dieser Säure ist und demnach die Zusammensetzung $C_7H_8O_4$ besitzt. Die Zersetzung der Brenzschleimsäure und der Furfurpropionsäure lassen sich dann durch folgende einfache Beziehungen ausdrücken:



$$C_5H_4O_3 + 4\,Br + 2\,H_2O = C_4H_4O_3 + CO_2 + 4\,HBr$$

Brenzschleimsäure — Aldehyd der Fumarsäure

$$C_7H_8O_3 + 2\,Br + H_2O = C_7H_8O_4 + 2\,HBr$$

Furfurpropionsäure — Aldehyd der Furonsäure

Furonsäure, $C_7H_8O_5$.

Darstellung. 1,4 g Furfurpropionsäure werden in 100 g Wasser unter Erwärmen gelöst und die erkaltete, wenn nötig filtrierte Flüssigkeit mit einer genau abgewogenen Menge von 1,6 g Brom = 1 Mol. versetzt. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird sofort vorsichtig mit schwefliger Säure entfärbt und ohne Aufenthalt in einen Kolben gegossen, in welchem sich frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Silberoxyd aus 11 g salpetersaurem Silber = 6 Mol. NO_3Ag entsprechend der Gleichung:



$$C_7H_8O_3 + Br_2 + H_2O + 3\,Ag_2O = C_7H_6Ag_2O_5 + 2\,AgBr + 2\,H_2O$$

befindet. Die Masse wird nun etwa $2^1/_2$ Stunden lang bei einer Temperatur von 65 bis 70° digeriert, über 70° tritt Zersetzung unter Kohlensäureentwickelung ein. Man kann den Versuch der Oxydation am besten so verfolgen, daß man eine mit HCl versetzte Probe mit Äther extrahiert und die nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende kristallinische Masse mit konzentrierter HCl erwärmt. Anfangs tritt hierbei eine rotviolette Färbung auf, die gegen Ende beinahe ganz verschwindet. Nach Beendigung der Reaktion wird die mit einer genügenden Menge HCl versetzte Masse mit Äther extrahiert, bis sich derselbe nicht mehr gelb färbt. Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man aus der angewendeten Menge von 1,4 g Furfurpropionsäure 1 g Furonsäure in gelblichen Kristallen, welche durch Behandeln mit Tierkohle in heißer, wässeriger Lösung gereinigt werden können.

Beim Erkalten der heißen, wässerigen Lösung scheidet sich die Furonsäure in farblosen, zarten Nadeln aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Substanz ist in Äther schwer löslich, sie löst sich in konzentrierter Salzsäure auch beim Erwärmen farblos, in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe, die beim Erhitzen in Braun übergeht. Der Schmelzpunkt liegt bei 180°.

Die Zusammensetzung ist $C_7H_8O_5$, bei 110° getrocknet: C gef. 48,4, ber. 48,8; H gef. 5,0, ber. 4,6.

Silbersalz. Salpetersaures Silber erzeugt in der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure einen weißen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser wenig verändert.

0,2283 g Substanz gaben 0,1815 CO_2 und 0,037 H_2O. — 0,1219 g Substanz gaben 0,0681 g Ag.

Die Formel $C_7H_6Ag_2O_5$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	21,76	21,68
H	1,55	1,79
Ag	55,95	55,86

Hydrofuronsäure, $C_7H_{10}O_5$.

Zur Darstellung der Hydrofuronsäure wurde Furonsäure mit Wasser und überschüssigem Natriumamalgam 20 Stunden stehen gelassen und die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Äther extrahiert, welcher übrigens die Säure nur sehr schwer aufnimmt. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt die Säure als eine farblose, kristallinische Masse, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Für die Formel $C_7H_{10}O_5$: C ber. 48,27, gef. 48,4; H ber. 5,7, gef. 5,7.

Silbersalz. Das Ammoniaksalz gibt mit salpetersaurem Silber einen weißen Niederschlag, der in heißem Wasser nicht unbedeutend löslich ist und sich leicht grau färbt. Ag ber. 55,67, gef. 55,23. Um eine sichere Grundlage zur theoretischen Behandlung der eben besprochenen Substanzen zu gewinnen, ist es nun zunächst nötig, die Hydrofuronsäure weiter zu reduzieren und zu sehen, ob man dadurch zur normalen Pimelinsäure gelangt oder nicht. Ich hoffe, darüber nächstens berichten zu können und verschiebe bis dahin auch die Besprechung der Konstitution der Furfurolgruppe.

---

111. Über das Furfurol.

Dritte Mitteilung.

(München; Ber. 10, 1358 [1877].)

In den beiden ersten Notizen über diesen Gegenstand[1]) habe ich gezeigt, daß das Furfurol, mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Kali erhitzt, Furfuracrylsäure liefert, welche durch Reduktion in Furfurpropionsäure übergeht. Die Furfurpropionsäure wurde ferner durch Oxydation mit Brom und Silberoxyd in die Furonsäure verwandelt, welche zweibasisch ist und nicht mehr zur Furfurolgruppe gehört. Diese Säure besitzt die Zusammensetzung $C_7H_8O_5$, und es lag daher

[1]) Ber. 10, 355 u. 695.

zur Bestimmung ihrer Konstitution zunächst die Aufgabe vor, zu untersuchen, ob sie bei der Reduktion normale Pimelinsäure liefert oder nicht.

Pimelinsäure aus Furonsäure.

1 g Furonsäure wurde mit 5 g HJ (Siedepunkt 127°) und ½ g rotem Phosphor 6 Stunden lang auf 200 bis 205° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck, der Röhreninhalt wurde mit SO_2 versetzt und mit Äther extrahiert, nach dessen Verdunsten eine kristallinische, mit einem Öle durchtränkte Masse zurückblieb. Das Öl besitzt den Geruch einer fetten Säure und ist vielleicht Capronsäure, die Kristalle, aus Benzol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet, zeigten die Zusammensetzung der Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$:

	Berechnet	Gefunden
C	52,5	52,3
H	7,5	7,8

Die Säure schmilzt bei 100° und erstarrt beim Abkühlen zu einer kristallinischen Masse, welche wieder den Schmelzpunkt 100° zeigt. Beim stärkeren Erhitzen sublimiert sie unzersetzt. In Wasser ist sie leicht löslich — bei 20° löst sich 1 Tl. in 24 Tln. Wasser — sie kristallisiert daraus in großen, dünnen Tafeln. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich, ebenso in heißem Benzol, woraus sie beim Abkühlen in langen, feinen, konzentrisch vereinigten Nadeln auskristallisiert. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie farblos löslich, beim Erhitzen tritt Braunfärbung und Gasentwickelung ein. Die mit NH_3 neutralisierte Säure gibt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ keine Fällung, dagegen mit salpetersaurem Silber einen weißen, kristallinischen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag von dem Silbersalz $C_7H_{10}Ag_2O_4$ (Ag gef. 57,6, ber. 57,7). Auf Zusatz von Zinkacetat scheidet sich aus der Lösung des Ammoniumsalzes das Zinksalz in Form von rosettenartig gruppierten Nadeln ab, die in heißem Wasser weniger löslich sind als in kaltem. Kupferacetat liefert damit nach einigem Stehen ein in kurzen Spießen kristallisierendes Salz, welches ebenfalls in heißem Wasser schwerer löslich ist.

Die Eigenschaften dieser Säure stimmen ganz mit denen der α-Pimelinsäure überein, welche Schorlemmer und Dale[1]) aus Suberon erhalten haben, mit Ausnahme einer kleinen Differenz im Schmelzpunkte, der von diesen Chemikern bei 103° gefunden wurde. Bei der Vergleichung der Substanz mit einer Probe von α-Pimelinsäure, welche ich der Güte des Herrn Schorlemmer verdanke, hat sich denn auch herausgestellt, daß beide identisch sind. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmolzen beide Substanzen in demselben Apparat genau bei derselben Temperatur, nämlich bei 100°, wobei ich bemerken möchte,

---

[1]) Ber. 7, 808.

daß die Bestimmung in ganz engen Kapillarröhren gemacht wurde. Löslichkeit, äußeres Ansehen und Verhalten der Salze war ebenso übereinstimmend. Wenn daher die α-Pimelinsäure, wie es nach Schorlemmer sehr wahrscheinlich ist, der normalen Reihe angehört, so muß dies auch von der Furonsäure gelten, und es ist damit ein wichtiger Schritt zur Erkenntnis der Furfurolgruppe getan.

Die Reduktion der Furonsäure zu Pimelinsäure geschieht in verschiedenen Stadien.

Hydrofuronsäure, $C_7H_{10}O_5$.

Erhitzt man Furonsäure mit HJ und rotem Phosphor 4 Stunden auf 160°, so erhält man eine bei 112° schmelzende, in Nadeln kristallisierende Säure, welche die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_5$ besitzt.

	Berechnet	Gefunden
C	48,3	48,5
H	5,7	5,8

Natriumamalgam reduziert die Säure ebenfalls, indem, wie es scheint, verschiedene Zwischenprodukte und schließlich Pimelinsäure gebildet wird. Darüber soll später berichtet werden.

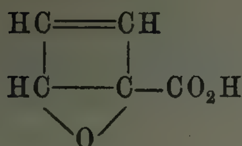
Einwirkung von Barythydrat auf Furonsäure.

Erhitzt man Furonsäure mit Barytwasser zum Kochen, so scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, welcher ganz die Eigenschaften des von Limpricht als Barytverbindung des Fumarsäurealdehyds beschriebenen Körpers besitzt. In der Mutterlauge findet sich eine flüchtige Fettsäure, welche dem Geruche nach Essig- oder Propionsäure sein kann. Da diese Spaltung in einem ähnlichen Sinne verläuft wie die der Brenzschleimsäure bei der Behandlung mit Bromwasser, so wurde sie in Anbetracht der Kostbarkeit des Materials nicht weiter verfolgt.

Über die Konstitution der Furfurolgruppe.

Am Schlusse der zweiten Mitteilung, welche sich im Aprilheft dieser Berichte befindet, äußerte ich mich in bezug auf die Konstitution des Furfurols folgendermaßen: „Um eine sichere Grundlage zur theoretischen Behandlung der eben besprochenen Substanzen zu gewinnen, ist es nun zunächst nötig, die Hydrofuronsäure weiter zu reduzieren und zu sehen, ob man dadurch zur normalen Pimelinsäure gelangt oder nicht. Ich hoffe darüber nächstens berichten zu können und verschiebe bis dahin auch die Besprechung der Konstitution der Furfurolgruppe.“

In dem dieser Mitteilung zugrunde liegenden Vortrage, den ich am 26. März vor der Chemischen Gesellschaft gehalten, bin ich von der Formel der Brenzschleimsäure,

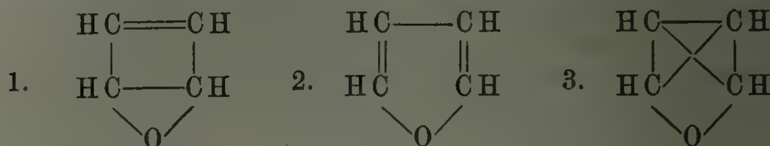


ausgegangen, habe diese Formel aber nicht publiziert, weil ich noch nicht im Besitz der zur Begründung notwendigen Tatsache war, daß aus Furonsäure normale Pimelinsäure entsteht. Im Begriffe, mein Versprechen zu erfüllen, finde ich in dem soeben erschienenen Heft 12 eine Mitteilung von Herrn Robert Schiff, worin er genau dieselbe Formel aufstellt. Der Grund, welcher ihn zu dieser Publikation veranlaßt hat, ist der Umstand, daß das acetylierte Furfurin 6 At. Brom zu binden imstande ist, woraus er den Schluß zieht, daß jede Gruppe „Furfur" sich zweier Atome Brom bemächtigt, und daß demnach diese Gruppe eine doppelte Bindung enthalte. Ich muß gestehen, daß ich diesen Schluß etwas kühn finde, da noch gar nicht nachgewiesen ist, daß das Furfurin die Gruppe „Furfur" in unverändertem Zustande enthält, da ferner der Einfluß des Stickstoffs nicht berücksichtigt ist und endlich die Substanz selbst in keiner Weise untersucht ist. Was die Additionsfähigkeit der Furfurolgruppe betrifft, so liegt ja auch schon ein Beispiel vor, das ist das Chloradditionsprodukt des Brenzschleimsäureäthers von Malaguti, welches aber nicht 2, sondern 4 At. Chlor enthält.

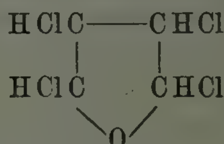
In bezug auf die Nomenklatur habe ich bei der Benennung der Furfuracrylsäure die Gruppe C_4H_3O mit dem Namen „Furfur" bezeichnet. Es stimmt dies zwar nicht mit der Namenbildung des Furfuramids überein, dürfte sich aber doch der Kürze halber empfehlen, indem man in zweifelhaften Fällen diese Gruppe „Furfuryl" nennen könnte. Das allen Derivaten zugrunde liegende Tetraphenol Limprichts schlage ich vor, „Furfuran" zu nennen, da einerseits der alte Name unrichtige Vorstellungen über das Verhalten der Substanz erweckt, und andererseits die dem Benzol entsprechende Endung „ol" schon von dem Aldehyd in Anspruch genommen wird, den man nicht wohl umtaufen kann.

Was die Stellung des Sauerstoffs im Furfuran betrifft, so hat man zwar bisher keine einzige Reaktion, welche darüber einen direkten Aufschluß gibt, man kann indessen aus dem vorliegenden Material die möglichen Fälle auf eine geringe Zahl beschränken. Das Furfuran wird von Natrium nicht angegriffen, durch Natriumamalgam nicht reduziert, dagegen durch Säuren leicht verharzt, und ebenso verhält sich das Furfurbutylen. Es fallen hierdurch fort die Aldehyd-, Keton-, Alkohol- und gewöhnliche Äthergruppe, und es bleibt von bekannten Formen wohl nur die des Äthylenoxyds übrig. Möglicherweise liegt hier aber noch eine andere unbekannte Form vor, z. B. die des Vinyläthers, $CH_2{=}CH{-}O{-}CH{=}CH_2$, denn wenn der Alkohol auch nicht

existiert und sich in Aldehyd umlagert, so ist doch die Existenz des Äthers sehr gut möglich. Die erste Annahme führt zu der Formel 1, die zweite zu der Formel 2, welche auch in 3 umgewandelt werden kann:



Alle drei Formeln, wobei ich bemerken will, daß ich die zweite im Jahre 1870 [1]) vorgeschlagen habe, stimmen mit der Angabe Malagutis überein, daß der Brenzschleimsäureäther 4 At. Chlor zu binden vermag, und alle drei führen zu derselben Chlorverbindung:

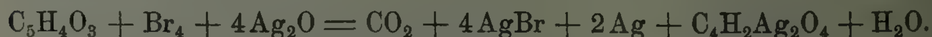


Sucht man nun Tatsachen auf, welche geeignet sind, die Richtigkeit dieser Ansichten zu prüfen, so bietet sich zuerst die von Limpricht entdeckte Bildung von Fumarsäure bei der Oxydation der Brenzschleimsäure dar. Limpricht hat beobachtet, daß bei der Einwirkung von wässerigem Brom auf Brenzschleimsäure 4 At. Brom verbraucht werden, indem CO_2 und ein Körper $C_4H_4O_3$ entsteht:



$$C_5H_4O_3 + 4\,Br + 2\,H_2O = CO_2 + C_4H_4O_3 + 4\,BrH.$$

Beim Eindampfen der bromwasserstoffhaltigen Mutterlauge erhielt er Fumarsäure, ebenso beim Behandeln der Substanz $C_4H_4O_3$ mit Silberoxyd, wegen Mangels an Material wurde aber die auf letzterem Wege erhaltene Säure nicht analysiert. Ich habe deshalb diesen Versuch wiederholt. 1 Tl. Brenzschleimsäure, in 100 Tln. Wasser gelöst, wurde mit 2 Tln. in Wasser gelöstem Brom versetzt, der geringe Überschuß von Br mit SO_2 weggenommen, und die Flüssigkeit mit dem aus 16 Tln. salpetersaurem Silber gewonnenen Silberoxyd versetzt, entsprechend der Gleichung:



$$C_5H_4O_3 + Br_4 + 4\,Ag_2O = CO_2 + 4\,AgBr + 2\,Ag + C_4H_2Ag_2O_4 + H_2O.$$

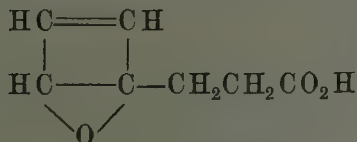
Beim Erwärmen im Wasserbade auf 40 bis 60° trat Kohlensäureentwickelung ein, und nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Extrahieren mit Äther wurde ein eigentümlich riechendes Öl erhalten, welches Fumarsäurekristalle absetzte. Beim Erhitzen der ursprünglichen Masse auf 90° trat stärkere Kohlensäureentwickelung ein und es wurde mehr Fumarsäure erhalten, immerhin im Verhältnis aber wenig. Die mit Tierkohle gereinigte Fumarsäure lieferte ein Silbersalz, welches 65,2 Proz. Ag enthielt, während die Berechnung 65,4 Proz. Ag erfordert. Man sieht hieraus, daß die Reaktion nicht ganz glatt verläuft, und sie bedarf

[1]) Ber. 3, 517.

noch eines eingehenderen Studiums. Ein weiterer Umstand, welcher Bedenken gegen die Annahme, der Körper sei der Aldehyd der Fumarsäure, erregen kann, ist die Bildung der Mucobromsäure von Schmelz und Beilstein. Da die Fumarsäure in wässeriger Lösung durch Brom beim Erhitzen auf dem Wasserbade in wenigen Minuten in Bibrombernsteinsäure verwandelt wird, sollte man glauben, der Aldehyd der Fumarsäure würde unter diesen Umständen den Aldehyd der Bibrombernsteinsäure geben. Der Körper $C_4H_4O_3$ liefert aber nicht ein Additions-, sondern ein Substitutionsprodukt, die Mucobromsäure, $C_4H_2Br_2O_3$. Abgesehen von diesen Punkten kann man nun weiter fortfahren: Brenzschleimsäure gibt bei der Spaltung Fumarsäure, diese Spaltung findet an der sauerstoffhaltigen Stelle statt, folglich ist diejenige Formel, welche am einfachsten ohne Verschiebung der Kohlenstoffatome diesen Vorgang erklärt, die unter 1 angeführte.

Nimmt man diese Formel für das Furfuran an, so bleibt noch die Stellung der Seitenkette zu ermitteln, da dieselbe, wie man leicht sieht, an zwei verschiedenen Orten eingefügt werden kann. Hierfür kann die Furfurpropionsäure die nötigen Tatsachen liefern, da bei der Oxydation derselben die Seitenkette nicht abgespalten wird, wie es bei der Brenzschleimsäure der Fall ist.

Furfurpropionsäure braucht 2 At. Brom, um in einen aldehydartigen Körper überzugehen, dieser wird durch $1\,Ag_2O$ in eine Säure übergeführt. Nehmen wir nun an, daß die Seitenkette an dem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatom des Furfurans steht, so ergibt sich folgende Formel für die Furfurpropionsäure:



Zur Bildung des Aldehyds ist ein Sauerstoffatom erforderlich, das schon vorhandene bildet mit dem einen Kohlenstoffatom eine Aldehydgruppe, das hinzutretende gibt unter Sprengung der Kohlenstoffbindung eine Ketongruppe, welche mit der Seitenkette verbunden bleibt, und man bekommt danach als Formel des Aldehyds der Furonsäure den Ausdruck:



$$COHCH{=}CHCOCH_2CH_2CO_2H.$$

Der Aldehyd geht durch ein Sauerstoffatom in die Säure über:



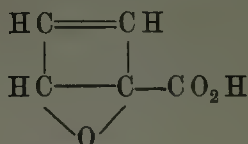
$$CO_2HCH{=}CHCOCH_2CH_2CO_2H.$$

Die Furonsäure enthielte demnach eine wasserstoffärmere, der Fumarsäure entsprechende, und eine Ketongruppe. Bei der Reduktion würden daraus drei intermediäre Produkte entstehen müssen und als Endprodukt normale Pimelinsäure:



$$CO_2HCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H.$$

Das letztere ist bewiesen, die drei intermediären Verbindungen sind dagegen noch nicht hinreichend untersucht. Da hierdurch die Stellung der Seitenkette bestimmt ist, so ergibt sich als Formel der Brenzschleimsäure:



Der Unterschied in der Einwirkung des Broms auf die Brenzschleimsäure ergibt sich schon durch die zur Oxydation nötige Menge, es sind nämlich nicht zwei Atome, wie bei der Furfurpropionsäure, sondern vier Atome nötig, die Kohlensäuregruppe wird nicht allein abgespalten, sondern es wird auch die Anheftungsstelle oxydiert, wie man leicht durch Vergleichung der beiden aldehydartigen Substanzen sieht:



$$COH.CH{=}CHCOCH_2CH_2CO_2H$$

Aldehyd der Furonsäure



$$COH.CH{=}CHCO_2H$$

Aldehyd der Fumarsäure

Die obigen Betrachtungen sind übrigens in meinen Augen nur ein vorläufiger Versuch, und es wird noch einiger Arbeit bedürfen, ehe man sich mit Sicherheit auf diesem schwierigen Gebiete bewegen kann.

Herrn J. Burkhardt sage ich endlich für die eifrige Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit geleistet hat, meinen besten Dank.

---

112. Mit P. Tönnies: Über Furfurangelikasäure und Furfurbutylen.

Vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 10, 1364 [1877].)

Bekanntlich hat Perkin seine schönen Versuche über die Kondensation aromatischer Aldehyde mit Essigsäureanhydrid auch auf die Propion- und Buttersäure ausgedehnt und dabei entsprechende Resultate erhalten. Das Furfurol verhält sich genau ebenso.

Furfurangelikasäure.

Furfurol, normales Buttersäureanhydrid und buttersaures Natron wurden 12 Stunden lang in einem offenen Gefäß allmählich von 100° bis auf 180° erwärmt. Die so gewonnene Masse löst sich leicht in heißer Sodalösung, aus welcher Schwefelsäure noch braun gefärbte Furfurangelikasäure in reichlicher Menge ausscheidet. Nach dem Be-

handeln mit Tierkohle scheidet sich diese Substanz aus heißem Wasser in farblosen, seideglänzenden Nadeln aus, welche bei 87 bis 88⁰ schmelzen.

Die Formel $C_9H_{10}O_3$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	65,06	65,35
H	6,0	5,9

Die Konstitution der Säure ist folgende:



$$C_4H_3O\,.\,CH{=}CHCH_2CH_2CO_2H.$$

Natriumamalgam reduziert dieselbe leicht zu Furfurvaleriansäure:



$$C_4H_3O\,.\,CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H,$$

ein farbloses Öl, welches, mit Silberoxyd behandelt, eine kristallisierte Säure liefert.

Furfurbutylen.

Isobuttersäureanhydrid verhält sich beim Erhitzen mit Furfurol und isobuttersaurem Kali auffallenderweise ganz anders als normales Anhydrid, indem schon bei sehr niederer Temperatur Kohlensäureabspaltung eintritt. Die Reaktion beginnt schon bei 70⁰ unter Entwickelung von Kohlensäure, bei gesteigerter Temperatur wird sie energischer, indem auch reichlichere Kohlensäureentwickelung stattfindet, bei 150⁰ ist die Reaktion in 4 Stunden vollendet. In der braunen Masse findet sich nur eine sehr geringe Menge einer kristallisierenden Säure, dagegen ein Öl in reichlicher Quantität, welches sich nicht in Kali löst, die Zusammensetzung $C_8H_{10}O$ besitzt und also Furfurbutylen ist:

	Berechnet	Gefunden
C	78,7	78,5
H	8,2	8,5

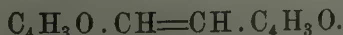
Die Konstitution kann keine andere sein als:



$$C_4H_3O\,.\,CH{=}CHCH_2CH_3.$$

Das Furfurbutylen ist ein farbloses Öl, welches bei 153⁰ siedet und einen eigentümlichen, an Carabus sycophanta erinnernden Geruch besitzt.

Das Studium des Furfurbutylens ist von besonderem Interesse, weil dasselbe ein Kohlenwasserstoffabkömmling des Furfurans ist, in dem sich alle Eigenschaften dieses so schwierig darzustellenden Körpers wiederfinden. Über die Resultate der Untersuchung wird nächstens weiteres berichtet werden, hier mag nur bemerkt sein, daß bis jetzt zwei Kohlenwasserstoffabkömmlinge des Furfurans bekannt sind, das Furfurbutylen und der von Cahours aus Thiofurfurol erhaltene Körper, welcher nach Schwanerts Analysen das Stilben des Furfurans ist:



$$C_4H_3O\,.\,CH{=}CH\,.\,C_4H_3O.$$

Auch letztere Substanz ist in den Kreis der Untersuchung gezogen.

---

119. P. Tönnies: Über die Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure.

(München; Ber. **11**, 1085 [1878].)

Auf Veranlassung des Herrn Baeyer[1]) habe ich die Einwirkung des Broms auf Brenzschleimsäure und ihre Derivate bei Ausschluß von Wasser untersucht. In dieser Hinsicht lag bisher nur ein Versuch von Malaguti vor, welcher durch die Einwirkung des Chlors auf den Brenzschleimsäureäther das Tetrachlorid desselben dargestellt hat. Es stellte sich hierbei heraus, daß Brom sich zu dem Äther genau in derselben Weise hinzuaddiert, daß es aber nicht nötig ist, zur Bildung des Tetrabromids den Äther anzuwenden, indem auch die freie Brenzschleimsäure trockenes Brom in derselben Weise fixiert.

Brenzschleimsäureäthertetrabromid.

Setzt man Brenzschleimsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von trockenen Bromdämpfen aus, so schmilzt er unter Erwärmung, indem sich etwas von sekundären Zersetzungsprodukten herrührender Bromwasserstoff entwickelt. Nach 12stündiger Einwirkung wurde flüssiges Brom in kleinen Portionen in die dickflüssige Masse eingetragen, bis dieselbe rot gefärbt erschien, und dann das überschüssige Brom mittelst schwefliger Säure entfernt. Die nach 10 bis 14 Tagen im Exsiccator kristallinisch erstarrte Substanz wurde abgepreßt und

[1]) Herr Robert Schiff hat vor einiger Zeit das Studium des Furfuramids und des Furfurins sich reserviert (Ber. **10**, 1193) und wünscht jetzt (Ber. **11**, 843) auch unbehindert über die Brompyroschleimsäure usw. disponieren zu können. In dieser letzteren Beziehung kann ich ihm leider nicht willfahren, da ich schon vor längerer Zeit Herrn P. Tönnies zu einer Untersuchung über die Einwirkung des Broms auf Brenzschleimsäure veranlaßt habe, deren Resultate im folgenden mitgeteilt werden. Herr Schiff hätte meinen früheren Publikationen und einer Notiz der Herren Jackson und Hill (Ber. **11**, 289) wohl entnehmen können, daß er sich auf ein Gebiet begibt, welches schon von anderen in Angriff genommen ist. Herr Hill erwähnt darin nämlich, daß er seine schon angefangenen Arbeiten über das Furfurol abgebrochen habe, um mir nicht hinderlich zu werden, und daß ich ihn auf eine betreffende Anfrage aufgefordert hätte, die Mucobromsäure zu untersuchen. Wenn hiermit auch nicht ausdrücklich das Kapitel, welches Herr Schiff in Angriff genommen, mit Beschlag belegt ist, so dürfte doch einem jeden Fachgenossen einleuchtend sein, daß die Einwirkung des Broms auf Brenzschleimsäure und Derivate, welche den Ausgangspunkt meiner Untersuchungen über die Natur des Furfurans bildet, auch in weiterer Ausdehnung von mir beabsichtigt worden war.

Ich würde übrigens diese Reklamation unterlassen haben, wenn ich nicht glaubte, Herrn Hill gegenüber dazu verpflichtet zu sein, welcher nicht nur auf die Bearbeitung dieses Gebietes unaufgefordert verzichtet, sondern mich auch mit einem großen Vorrat seines Furfurols auf das freundlichste beschenkt hat. Baeyer.

aus Chloroform umkristallisiert, woraus sie sich in farblosen Kristallaggregaten abscheidet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_5H_3Br_4O_3 . C_2H_5$.

	Gefunden	Berechnet
C	18,6	18,3
H	1,6	1,7
Br	69,5	69,6

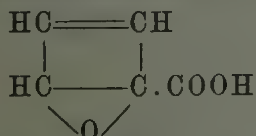
Der Körper ist also das Tetrabromid des Brenzschleimsäureäthers. Er schmilzt bei 46 bis 48° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entweichung von Brom und Bromwasserstoffdämpfen. Ebenso wie bei dieser Zersetzung erscheint das Brom auch Reduktionsmitteln gegenüber nur locker gebunden, indem dadurch in der leichtesten Weise Brenzschleimsäureäther regeneriert wird.

Brenzschleimsäuretetrabromid.

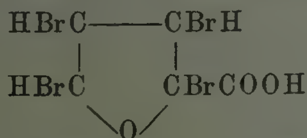
Brenzschleimsäure, der Einwirkung von trockenen Bromdämpfen ausgesetzt, schwillt beträchtlich an und verwandelt sich in eine poröse, gelbliche Masse. Nach 4 bis 5 Tagen wird dieselbe zur Entfernung des freien Broms an der Luft geschüttelt und aus wasserfreiem Äther unter Zusatz von Ligroin umkristallisiert. Die so in gut ausgebildeten, farblosen Kristallen erhaltene Substanz zeigt die Zusammensetzung des Brenzschleimsäuretetrabromids: $C_5H_4Br_4O_3$.

	Gefunden		Berechnet
C	14,1	14,2	14,0
H	1,5	1,2	0,9
Br	74,6	—	74,4

Legt man für die Brenzschleimsäure die Formel



zugrunde, so erhält man für das Tetrabromid folgenden Ausdruck:



Das Tetrabromid ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. Von heißem Wasser wird es heftig zersetzt unter Entwickelung von Kohlensäure und Abspaltung von Bromwasserstoff.

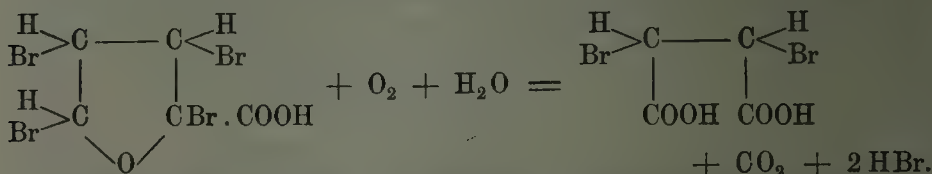
Wie bei ihrem Äther, so schlugen auch bei der Tetrabrombrenzschleimsäure die Versuche, eine reduzierte Brenzschleimsäure zu erhalten, fehl. Reduktionsmittel bewirken Rückbildung von Brenzschleimsäure.

Bessere Resultate wurden durch Oxydation erzielt. Mit verdünnter Chromsäurelösung übergossen, entwickelt die Säure Kohlensäure, die

Reaktion ist in 1 bis 2 Tagen, je nach der Menge des angewandten Materials, beendet. Äther entzieht der wässerigen Lösung eine neue, kristallisierende Säure, während zugleich eine geringe Menge eines nach Bromal riechenden, durch sekundäre Zersetzung entstandenen Sirups auftritt. Nach der Theorie müßte sich hierbei normale Bibrombernsteinsäure bilden, was Analyse und Studium der Eigenschaften auch bestätigten.

	Gefunden	Berechnet
C	18,2	17,9
H	1,7	1,4
Br	57,7	58,0

Die Reaktion geht also folgendermaßen vor sich:



Eine ähnliche, jedoch viel langsamere Zersetzung erfährt das Tetrabromid durch Bromwasser. Die so erhaltenen, wässerigen Lösungen wurden mit Äther extrahiert, und nach dem Verdunsten desselben hinterblieben gelbe Sirupe, die nur sehr geringe Neigung zum Kristallisieren zeigten und noch nicht weiter untersucht sind.

Da es nahe liegt, eine ähnliche Spaltung der Tetrabrombrenzschleimsäure anzunehmen, wie sie die Brenzschleimsäure durch wässeriges Brom erfährt, so wurden die wässerigen Lösungen mit überschüssigem Barytwasser versetzt, um ein Salz zu erhalten, analog dem Barytsalz des Fumarsäurealdehyds. Auf Zusatz von Barytwasser fällt auch wirklich ein gelblicher Niederschlag aus, der sich aber schon auf dem Filter in oxalsauren Baryt zersetzt, während zugleich gebromtes Acetylen auftritt.

Die Tetrabrombrenzschleimsäure schmilzt bei 159 bis 160° C unter Zersetzung. Es entweichen Brom und Bromwasserstoff, und eine neue Säure sublimiert in schönen Nadeln, die aus heißem Wasser leicht umzukristallisieren sind. Dieselbe schmilzt bei 180° C unter Zersetzung und zeigt die Zusammensetzung:

Gefunden: C 28,7; H 1,5; Br 40,8.

Dibrombrenzschleimsäure.

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge wird das Tetrabromid der Brenzschleimsäure in Dibrombrenzschleimsäure verwandelt, welche durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Extrahieren mit Äther isoliert werden kann. Sie kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen, kleinen Schuppen, welche bei 184 bis 186° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimieren. Die Zusammensetzung derselben ist: $C_5H_2Br_2O_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	22,4	22,2
H	1,2	0,8
Br	58,9	59,2

Dieselbe zeichnet sich durch große Beständigkeit aus. Durch Chromsäurelösung wird sie selbst beim Kochen nicht angegriffen, mit salpetersaurem Silber und rauchender Salpetersäure übergossen, beginnt sie erst nach einigen Wochen Brom abzugeben.

Da bei der Oxydation der Brenzschleimsäure und ihres Tetrabromids in dem einen Falle Fumarsäure und in dem andern Dibrombernsteinsäure erhalten wird, so ist auch anzunehmen, daß durch die Oxydation der Dibrombrenzschleimsäure die Frage nach der Stellung der beiden Bromatome in derselben beantwortet werden kann. Versuche darüber sind im Gange.

---

128. Paul Tönnies: Überführung der Furfurangelikasäure in Azelaïnsäure.

(München; Ber. 12, 1200 [1879].)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Baeyer[1]) mitgeteilt, daß das Anhydrid der normalen Buttersäure sich ebenso wie das Essigsäureanhydrid mit Furfurol kondensiert und dabei eine Säure $C_9H_{10}O_3$ liefert, welche Furfurangelikasäure genannt worden ist.

Ich habe nun diese Säure in derselben Weise, wie Baeyer[2]) die Furfuracrylsäure in Pimelinsäure übergeführt hat, durch vollständige Reduktion in Azelaïnsäure verwandelt.

Normale Furfurvaleriansäure, $C_9H_{12}O_3$.

Behandelt man Furfurangelikasäure, deren Darstellung bereits a. a. O. mitgeteilt wurde, mit Natriumamalgam, so nimmt sie zwei Wasserstoffatome auf und verwandelt sich in Furfurvaleriansäure von der Zusammensetzung $C_4H_3O . CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$. Diese Säure ist ein farbloses, unzersetzt destillierendes Öl von unangenehmem Geruche. Das Silbersalz enthält 39,2 Proz. Ag; ber. 39,3 Proz.

Butyrofuronsäure, $C_9H_{12}O_5$.

In den soeben angeführten Abhandlungen hat Baeyer gezeigt, daß man die Furfurangruppe in der Furfurpropionsäure durch Bromwasser sprengen und den so entstehenden aldehydartigen Körper durch Behandlung mit Silberoxyd in eine sehr beständige zweibasische Säure, die Furonsäure, verwandeln kann. Die Furfurvaleriansäure verhält sich

---

[1]) Ber. 10, 1364. — [2]) Ber. 10, 355, 695, 1358.

nun gegen Brom und Silberoxyd genau ebenso und liefert eine mit der Furonsäure homologe Säure, welche ich, um die Art ihrer Entstehung anzudeuten, Butyrofuronsäure nennen will. Die Betrachtungen, welche man auf Grund des vorliegenden Materials über diesen Vorgang anstellen kann, sind schon in den zitierten Abhandlungen Baeyers ausgesprochen, ich verweise daher in dieser Beziehung darauf und stelle hier nur die Formeln zusammen:

$$C_9H_{12}O_3 + Br_2 + H_2O = C_9H_{12}O_4 + 2\,HBr$$

Furfurvaleriansäure — Aldehyd der Butyrofuronsäure

$$C_9H_{12}O_4 + Ag_2O = C_9H_{12}O_5 + 2\,Ag$$

Butyrofuronsäure.

Die Furonsäure hat nach Baeyer die Formel:

$$CO_2H.CH:CHCOCH_2CH_2CO_2H,$$

die Butyrofuronsäure würde daher folgende Konstitution besitzen:

$$CO_2H.CH:CHCOCH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H.$$

Die Darstellung der Butyrofuronsäure geschieht folgendermaßen. 1,5 bis 2 g der Furfurvaleriansäure werden durch heftiges Schütteln in etwa 300 g Wasser verteilt und unter fortwährendem Schütteln die genau abgewogene Menge Brom (1 Mol.) in Form von Bromwasser zugegeben. Die Flüssigkeit wird sodann ohne Verzug in einen Kolben gegossen, in dem sich frisch gefälltes Silberoxyd von 6 Mol. Silbernitrat befindet, entsprechend der Gleichung:

$$C_9H_{12}O_4 + 2\,BrH + 3\,Ag_2O = C_9H_{10}O_5Ag_2 + 2\,AgBr + Ag_2 + 2\,H_2O.$$

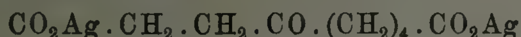
Der Kolben wird etwa 2 Stunden lang unter fortwährendem Umschütteln auf 35 bis 40° C erwärmt. Man erkennt das Ende der Reaktion an eintretender Gelbfärbung; eine herausgenommene, mit Salzsäure versetzte und mit Äther extrahierte Probe kristallisierte nach dem Verdunsten des Äthers. Man versetzt nun mit Salzsäure und extrahiert mehrmals mit Äther, nach dessen Verdunsten die Butyrofuronsäure als kristallinische Masse zurückbleibt. Die Zusammensetzung ist $C_9H_{12}O_5$.

	Gefunden	Berechnet
C	54	54
H	5,8	6

Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform, wenig in Äther; sie schmilzt bei 140 bis 142° C unter vorheriger Erweichung. Durch Natriumamalgam wird sie leicht reduziert, und wie aus ihrer Formel hervorgeht, können dabei zwei Säuren entstehen, nämlich:

1. $CO_2H.CH:CH.CO.(CH_2)_4.CO_2H + H_2$
$= CO_2H.CH_2.CH_2.CO.(CH_2)_4.CO_2H,$
2. $CO_2H.CH:CH.CO.(CH_2)_4.CO_2H + 2\,H_2$
$= CO_2H.CH_2.CH_2.CH(OH).(CH_2)_4.CO_2H.$

Behandelt man die Butyrofuronsäure 4 bis 6 Stunden mit Natriumamalgam, bis reichliche Wasserstoffentwickelung stattfindet und extrahiert die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit mit Äther, so erhält man beim Verdunsten desselben eine weiche, undeutlich kristallinische Masse, welche zur weiteren Reinigung mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitrat versetzt wurde. Hierbei schied sich ein unlösliches Silbersalz aus, das sorgfältig gewaschen wurde und beim Glühen 51,76 Proz. Silber hinterließ. Die Formel



$$CO_2Ag . CH_2 . CH_2 . CO . (CH_2)_4 . CO_2Ag$$

verlangt 51,9 Proz. Ag. In dem Waschwasser befand sich ein schon in kaltem Wasser ziemlich lösliches Silbersalz, das sich am Lichte schnell zersetzte. Demselben würde hiernach die in Gleichung 2 aufgestellte Formel zukommen und seine Löslichkeit durch die Anwesenheit der Alkoholgruppe bedingt sein. Wegen der Kostbarkeit des Materials wurde dies Zwischenglied nicht weiter untersucht, sondern direkt zur völligen Reduktion der Butyrofuronsäure zur Azelaïnsäure geschritten.

Azelaïnsäure.

Zur Darstellung derselben wird 1 g Furonsäure mit 7 bis 8 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° C und $^1/_2$ g roten Phosphors 6 Stunden lang auf 195 bis 200° C erhitzt. Beim Öffnen der Röhren zeigt sich starker Druck, der Inhalt der Röhren wurde mit Schwefligsäure entfärbt und mit wenig kochendem Wasser aufgenommen. Nach einigem Stehen kristallisierte die Azelaïnsäure in weißen Flocken aus, die aus Chloroform in feinen Nadeln anschossen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	57,2	57,4
H	8,6	8,5

Den Schmelzpunkt der Säure fand ich bei mehreren Bestimmungen bei 117 bis 118° C. Die bisher bekannten Azelaïnsäuren schmelzen bei 106° und sind verschieden von der meinigen, welche die normale Säure zu sein scheint, da Baeyer aus der Furfuracrylsäure die normale Pimelinsäure erhalten hat.

XII.

ÜBER ACETYLENVERBINDUNGEN UND DIE SPANNUNGSTHEORIE.

20a. Max Berend: Über einige neue Derivate des Acetylens.

(Berlin; Lieb. Ann. 135, 257 [1865].)

Verbindungen des Acetylens mit Jod waren bis vor kurzer Zeit überhaupt noch nicht dargestellt; vor einigen Monaten hat Berthelot zwei solche, durch direkte Einwirkung von Jod und von Jodwasserstoff auf Acetylen entstanden, kennen gelehrt. Es gelingt leicht, noch eine dritte Jodverbindung, von der Zusammensetzung $C_4H_2J_4$, durch Behandlung von Acetylensilber mit Jod zu erhalten.

Zur Darstellung dieser Substanz verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Nach einer Methode von Sawitsch, die meines Wissens noch nicht veröffentlicht und deren Mitteilung ich der Güte des Herrn Dr. Baeyer verdanke, bringt man in einen geräumigen Kolben Äthylenbromid mit so viel alkoholischer Kalilauge, wie zur Entziehung alles vorhandenen Broms hinreichen würde; die beim Erwärmen im Wasserbade aus diesem Kolben sich entwickelnden Dämpfe werden in einen zweiten, ebenfalls zu erwärmenden Kolben geleitet, der ebensoviel alkoholische Kalilauge enthält wie der erste. Zur Kondensation des Alkohols ist dieser zweite Kolben mit einem aufrechtstehenden Liebigschen Kühler verbunden. Das durch den Kühler entweichende Gas erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen reichlichen Niederschlag von Acetylensilber. Die Reaktion geht dabei in folgender Weise vor sich:


I. $C_2H_4Br_2 - HBr = C_2H_3Br$.


II. $C_2H_3Br - HBr = C_2H_2$.

Dieses Acetylensilber, das man übrigens seiner großen Explosivität halber stets unter Wasser aufbewahren muß, wird in einer Flasche mit ätherischer Jodlösung geschüttelt, so lange solche noch entfärbt wird; hebt man dann die ätherische Flüssigkeit ab, so bleiben nach dem Verdunsten des Äthers schwach gelblich gefärbte Kristalle von höchst widerwärtigem, die Augen sehr stark angreifendem Geruche zurück, welche nach dem Trocknen über Chlorcalcium (über Schwefelsäure zersetzen sich dieselben) die Zusammensetzung $C_4H_2J_4$ zeigen.

I. 0,3697 g gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,0161 H_2O und 0,1162 CO_2, entsprechend 0,48 Proz. H und 8,601 Proz. C.

II. 0,8035 g gaben 0,0258 H_2O und 0,2701 CO_2, entsprechend 0,361 Proz. H und 9,14 Proz. C.

III. 0,4691 g gaben 0,0151 H_2O und 0,1493 CO_2, entsprechend 0,362 Proz. H und 8,68 Proz. C.

IV. 0,2731 g, mit Kalk geglüht, gaben 0,4638 AgJ, entsprechend 91,76 Proz. Jod.

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
C_4	48	8,60	8,60	9,14	8,68
H_2	2	0,36	0,48	0,36	0,36
J_4	508	91,04	91,76		

Es würde also dem Acetylensilber, dem nach Rebouls ungefährer Silberbestimmung die Formel $\begin{matrix}C_2HAg\\C_2HAg\end{matrix} + Ag_2O$ zukommt, alles Silber entzogen und so die Verbindung $\begin{matrix}C_2HJ\\C_2HJ\end{matrix} + J_2$ gebildet. — Das Acetylenjodid schmilzt unter Bräunung und teilweiser Zersetzung bei 74°, ist jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig. In Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform ist dasselbe leicht löslich.

Erhitzt man Acetylenjodid mit alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Glasrohr im Wasserbade, so bildet sich viel Acetylen, und wenn man dann das überschüssige Kali durch Kohlensäure aus der alkoholischen Lösung fällt, so erhält man Spuren eines noch Jod enthaltenden, eigentümlich riechenden, sehr flüchtigen und leicht zersetzbaren Öles, das wahrscheinlich die Zusammensetzung C_2HJ besitzt. Ich konnte jedoch, selbst bei Opfern großer Mengen von Acetylenjodid, nicht eine zur Analyse hinreichende Quantität dieses Körpers erhalten. Derselbe Körper bildet sich, wenn man überhaupt das Acetylenjodid der Einwirkung reduzierender Agentien unterwirft, stets neben Acetylen.

Fügt man zur ätherischen Lösung des Acetylenjodids Brom im Überschuß, so findet ziemlich heftige Einwirkung unter Bildung von HBr und Ausscheidung von Jod statt. Läßt man dann den Äther verdampfen und wäscht den Rückstand mit verdünnter Kalilauge, so erhält man schöne, weiße Kristalle von nicht unangenehmem, an Bromoform oder Bromkohlenstoff erinnerndem Geruch. Diese Kristalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,5759 g gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,1387 CO_2, entsprechend 6,41 Proz. C.

II. 0,5301 g gaben 0,1269 CO_2, entsprechend 6,53 Proz. C.

III. 0,5188 g gaben 0,1274 CO_2, entsprechend 6,69 Proz. C. — Der gefundene Wasserstoff schwankte zwischen 0,25 und 0,38 Proz.

IV. 0,1282 g, mit Kalk geglüht und mit salpetersaurem Palladium gefällt, gaben 0,0307 metallisches Palladium, entsprechend 57,18 Proz. Jod.

V. 0,4911 g gaben, mit Kalk geglüht, 0,9341 AgBr + AgJ. Daraus berechnet sich mit Zugrundelegung von IV 35,92 Proz. Brom.

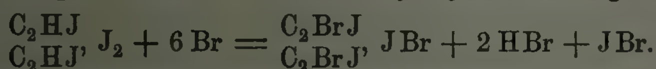
VI. 0,3861 g gaben 0,7384 AgBr + AgJ, entsprechend 36,36 Proz. Brom.

VII. 0,4755 g gaben 0,9057 AgBr + AgJ, entsprechend 36,03 Proz. Brom.

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel $C_4J_3Br_3$.

	Berechnet		Gefunden						
			I	II	III	IV	V	VI	VII
C_4	48	7,17	6,41	6,53	6,69	—	—	—	—
Br_3	240	35,88	—	—	—	—	35,92	36,36	36,03
J_3	381	56,95	—	—	—	57,18	—	—	—

Dieser Körper entsteht aus dem Acetylenjodid auf folgende Weise:



$$\frac{C_2HJ}{C_2HJ}, J_2 + 6\,Br = \frac{C_2BrJ}{C_2BrJ}, JBr + 2\,HBr + JBr.$$

Daß dieses Bromjodid keinen Wasserstoff mehr enthält, geht nicht sowohl aus den Analysen, die, wie angegeben, noch immer 0,25 bis 0,38 Proz. H lieferten, als vielmehr aus seiner Entstehung unter Bildung von HBr und aus dem Zusammenhange hervor, in dem dasselbe mit der weiter unten zu beschreibenden Silberverbindung des gebromten Acetylens steht.

Dieser Körper schmilzt gegen 100°; höher erhitzt zersetzt er sich unter Bräunung und Ausgabe von Joddämpfen. In allen Lösungsmitteln, die das Acetylenjodid lösen, ist auch dieses Bromjodid leicht löslich.

Leitet man durch eine ätherische Lösung von Acetylenjodid, der man zweckmäßig etwas Alkohol zusetzt, unter stetiger Erneuerung des verdunstenden Äthers einige Stunden lang einen nicht zu heftigen Strom von salpetriger Säure, so färbt sich die Lösung durch ausgeschiedenes Jod erst braun, wird dann aber allmählich wieder heller. Verdampft man dann den Äther und den Alkohol und kristallisiert den Rückstand einigemal aus Äther oder Chloroform um, so erhält man schön gelb gefärbte, seideartig glänzende Nadeln, welche bei der Analyse Zahlen gaben, die auf die Formel $\frac{C_2HNO_2}{C_2HJ} + J_2$ schließen lassen. Ich habe jedoch konstant bedeutend zuviel H gefunden:

I. 0,2568 g gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,0262 H_2O und 0,0956 CO_2, entsprechend 1,13 Proz. H und 10,12 Proz. C.

II. 0,4332 g gaben 0,0499 H_2O und 0,1512 CO_2, entsprechend 1,2 Proz. H und 9,5 Proz. C.

III. 0,5026 g gaben, nach der Dumasschen Methode analysiert, 0,016 N, entsprechend 3,18 Proz. N.

IV. 0,3907 g, mit Kalk geglüht, gaben 0,5820 AgJ, entsprechend 80,49 Proz. Jod.

	Berechnet		Gefunden			
			I	II	III	IV
C_4	48	10,06	10,12	9,5	—	—
H_2	2	0,42	1,12	1,2	—	—
N	14	2,93	—	—	3,18	—
J_3	381	79,88	—	—	—	80,49
O_2	32	6,71	—	—	—	—

Dieser Körper ist außerordentlich leicht zersetzbar, und dies ist wohl auch der Grund, daß die Analysen nur so mangelhafte Zahlen gaben. Nur wenige Tage, selbst im Vakuum aufbewahrt, gibt er rote Dämpfe aus und wird allmählich ganz stickstofffrei. Mehrere Proben, der Analyse unterworfen, ergaben eine solche stetige Abnahme des Stickstoffs, während natürlich der Jodgehalt zunahm. Hat man die Kristalle etwa eine Woche aufbewahrt, so ist auch keine Spur Stickstoff

mehr in denselben nachzuweisen, sie haben ihren Glanz verloren und geben Zahlen, aus denen sich die Formel C_2HJ_3 berechnen läßt.

I. 0,7573 g gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,0396 H_2O und 0,1731 CO_2, entsprechend 0,58 Proz. H und 6,25 Proz. C.

II. 0,2376 g gaben 0,0120 H_2O und 0,0546 CO_2, entsprechend 0,55 Proz. H und 6,27 Proz. C.

III. 0,3475 g gaben, mit Kalk geglüht, 0,6029 AgJ, entsprechend 93,76 Proz. J.

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
C_2	24	5,91	6,25	6,27	—
H	1	0,25	0,58	0,55	—
J_3	381	93,84	—	—	93,76

Ganz anders als Jod verhält sich Brom zu Acetylensilber. Unter dem Einflusse des Broms bleiben die beiden im Acetylensilber enthaltenen Atome Acetylen nicht zusammen, sondern es ergeben sich nur Derivate, welche sich von einem Atom Acetylen ableiten.

Fügt man zu in Wasser suspendiertem Acetylensilber Brom, bis solches nicht mehr verschwindet, so sieht man zuerst dicke, weiße Nebel und man nimmt den charakteristischen Geruch des von Sawitsch und Reboul entdeckten einfach-gebromten Acetylens wahr. Destilliert man das über dem gebildeten Bromsilber befindliche Wasser ab, so findet man im Destillate zwei Produkte, ein Öl C_2HBr_3, und schöne, weiße Kristalle C_2HBr_3, HBr.

Das Öl konnte ich nicht im Zustande vollkommener Reinheit erhalten, da dasselbe stets erhebliche Mengen der anderen, bromreicheren Verbindung aufgelöst enthält. Ich erhielt bei der Analyse folgende Zahlen:

0,4071 g gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,0191 H_2O und 0,1212 CO_2, entsprechend 0,51 Proz. H und 8,13 Proz. C.

Nach der Formel C_2HBr_3 berechnen sich 9,06 Proz. C und 0,38 Proz. H.

Dieses Öl besitzt einen nicht unangenehmen Geruch, mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Äther und ist für sich allein nicht unzersetzt destillierbar, wie ja auch das von Liebermann dargestellte Allylentribromid, $C_3H_3Br_3$, nicht unzersetzt flüchtig ist.

Die oben erwähnten Kristalle ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,7199 g gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,0378 H_2O und 0,1782 CO_2, entsprechend 0,59 Proz. H und 6,75 Proz. C.

II. 0,4906 g gaben 0,0309 H_2O und 0,1308 CO_2, entsprechend 0,69 Proz. H und 7,25 Proz. C.

III. 0,5319 g gaben, mit Kalk geglüht, 1,1344 AgBr und 0,0073 Ag, entsprechend 91,77 Proz. Br. Hieraus berechnet sich:

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
C_2	24	6,94	6,75	7,25	—
H_2	2	0,58	0,59	0,69	—
Br_4	320	92,48	—	—	91,77

Diese Kristalle riechen angenehm, lösen sich in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht auf und schmelzen gegen 42⁰. Ihre Konstitution ist jedenfalls durch die Formel $C_2HBr_3 + HBr$ auszudrücken, da dieselben, mit reduzierenden Agentien behandelt, wieder Acetylen geben.

Ich habe noch eine Reihe von Versuchen angestellt, in der Absicht, aus dem Acetylen ähnliche Körper zu erhalten, wie die interessanten, von Liebermann aus dem Allylen dargestellten Propargylverbindungen, indessen mit negativem Resultate. Es scheint, als käme die Eigenschaft, sich mit Alkoholresten zu verbinden, nicht dem Acetylen, sondern dem homologisierenden Kohlenwasserstoffe zu. Von den beiden Wasserstoffatomen des Acetylens ist das eine leicht durch Silber (und dieses wieder durch Jod oder Brom vertretbar), das andere leicht durch Brom, nicht aber wie es scheint durch Alkoholreste zu ersetzen. Dies geht daraus hervor, daß es gelingt, eine dem Acetylensilber entsprechende Silberverbindung des gebromten Acetylens darzustellen.

Um diese zu erhalten, läßt man nach Rebouls Vorschrift Bibromäthylenbromid tropfenweise in siedende, alkoholische Kalilauge fallen und fängt alles Übergehende in kalt gehaltenem Alkohol auf. Man erhält so eine alkoholische Lösung von $C_2H_2Br_2$, C_2H_2 und C_2HBr. Diese verdünnt man ziemlich stark mit Alkohol und Ammoniak und fügt zu derselben tropfenweise ammoniakalische Silberlösung. Man erhält hierbei zuerst einen höchst explosiven bromhaltigen Niederschlag von unbekannter Natur, der wahrscheinlich ein Gemenge, vielleicht eine Verbindung von Acetylensilber und gebromtem Acetylensilber ist. Sobald man wahrnimmt, daß Kristalle anfangen sich auszuscheiden, filtriert man ab und setzt zum Filtrate noch so lange Silberlösung, als noch ein Niederschlag von Kristallen sich bildet. Diese Kristalle sind gebromtes Acetylensilber; dieselben sind zwar auch noch ziemlich explosiv, lassen sich jedoch im Vakuum trocknen und mit einiger Vorsicht analysieren. Die Verbrennungen wurden wie gewöhnlich mit chromsaurem Blei, die Brom- und Silberbestimmungen nach der Cariusschen Methode mit Salpetersäure ausgeführt. Da die Verbindung Brom und Silber in gleichen Äquivalenten enthält, so ergab das gefundene Bromsilber die Mengen beider Bestandteile. Ich erhielt folgende Zahlen:

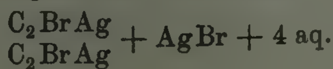
I. 0,3381 g gaben 0,0274 H_2O und 0,0841 CO_2, entsprechend 0,9 Proz. H und 6,80 Proz. C.

II. 0,1078 g gaben 0,0093 H_2O und 0,0272 CO_2, entsprechend 0,93 Proz. H und 6,86 Proz. C.

III. 0,1360 g gaben 0,1100 AgBr und 0,001 Ag, entsprechend 47,20 Proz. Ag und 34,92 Proz. Brom.

IV. 0,0820 g gaben 0,0640 AgBr und 0,0019 Ag, entsprechend 47,20 Proz. Ag und 34,88 Proz. Brom.

Aus diesen Daten ergibt sich die Formel:



$$\begin{matrix} C_2BrAg \\ C_2BrAg \end{matrix} + AgBr + 4\,aq.$$

	Berechnet		Gefunden			
			I	II	III	IV
C_4	48	7,02	6,80	6,86	—	—
Br_3	240	35,09	—	—	34,92	34,88
Ag_3	324	47,37	—	—	47,20	47,20
H_8	8	1,17	0,90	0,93	—	—
O_4	64	9,36	—	—	—	—

Das gebromte Acetylensilber stellt zarte, weiße, wie metallisches Silber glänzende Kristallnadeln dar, die beim Reiben oder beim Berühren mit konzentrierten Säuren heftig explodieren, unter Ausscheidung von ziemlich viel Kohle. Beim Behandeln mit verdünnten Säuren gibt dasselbe gebromtes Acetylen aus. Bewahrt man dasselbe längere Zeit im Vakuum auf, so wird es noch leichter explosiv, und ich konnte von solcher lange getrockneten Substanz nicht mehr wagen eine Verbrennung zu machen. Zwei Silberbestimmungen, die ich davon machte, ergaben folgendes:

I. 0,1565 g gaben 0,1369 AgBr und 0,0021 Ag, entsprechend 51,63 Proz. Eine zweite Bestimmung gab 52,53 Proz. Ag. — Die Formel $C_4Br_3Ag_3$ erfordert 52,94 Proz. Ag.

Es scheint demnach, als verlöre das gebromte Acetylensilber allmählich freiwillig alle 4 At. Wasser, mit denen es ursprünglich verbunden ist.

Behandelt man das gebromte Acetylensilber mit ätherischer Jodlösung, so bildet sich Jodsilber und man erhält beim Verdunsten des Äthers Kristalle, die im Geruche und dem Ansehen ganz denjenigen gleichen, die man durch Behandlung des Acetylenjodids mit Brom erhält. Dieselben schmelzen auch, wie diese, gegen 100°. Da ich jedoch nur sehr geringe Mengen von gebromtem Acetylensilber zur Verfügung hatte, konnte ich keine Analyse dieses Bromjodids machen; es scheint mir aber unzweifelhaft, daß dasselbe mit dem oben beschriebenen identisch ist. Seine Entstehung würde diese sein:



$$\begin{matrix} C_2BrAg \\ C_2BrAg \end{matrix} + AgBr + 6\,J = \begin{matrix} C_2BrJ \\ C_2BrJ \end{matrix} + JBr + 3\,AgJ.$$

Die hier mitgeteilten Versuche sind im organischen Laboratorium des hiesigen Königl. Gewerbeinstituts angestellt, und ich sage dem Dirigenten desselben, meinem verehrten Lehrer, Herrn Dr. Baeyer, für seinen freundlichen Beistand bei meiner Arbeit hierdurch meinen herzlichsten Dank.

20b. C. Liebermann: Untersuchungen über Allylenverbindungen und Derivate des Allylens[1]).

(Berlin; Lieb. Ann. **135**, 266 [1865].)

Das Allylen nimmt den zweiten Platz in einer Reihe von Kohlenwasserstoffen ein, deren hervorragendste Eigentümlichkeit in der Fällung von ammoniakalischer Silber- oder Kupferlösung besteht. Diese Eigenschaft erlischt jedoch in den höheren Gliedern und scheint nach Caventous[2]) Beobachtungen schon nicht mehr dem dritten Gliede, dem Crotonylen, zuzukommen. Über die Zusammensetzung dieser Niederschläge hatte man bisher nur eine theoretische Ansicht aussprechen können; experimentell war von Reboul ein ungefährer Gehalt von 88 bis 89 Proz. Silber in der heftig explodierenden Verbindung des Acetylens und nach der negativen Seite hin die Abwesenheit des Stickstoffs, dessen Eintritt in die Verbindung man wegen ihrer heftigen Neigung zur Explosion vermutet hatte, durch Berthelot festgestellt worden. Zur Erforschung dieser Gruppe von Kohlenwasserstoffen, welche durch ihre Armut an Wasserstoff und die infolgedessen ungesättigte Verwandtschaftsgröße des Kohlenstoffs ausgezeichnet sind, trieb die Aussicht auf ein für die Spekulation sowohl als für die angewandte Chemie ergiebiges Feld; man begann sie, vornehmlich von seiten französischer Chemiker, mit dem Studium der Einwirkung, welche die Halogene auf die gasförmigen oder in den höheren Gliedern flüssigen Kohlenwasserstoffe ausüben. Hier feierte die Theorie, zumal Kekulés Ansicht über den vieratomigen Kohlenstoff, einen neuen Triumph, indem man eine stufenweise Addition von je zwei Atomen der Salzbilder bis zur vollen Sättigung des Kohlenstoffs hinauf wahrnahm. Dennoch war, selbst ohne die Schwierigkeiten, welche die Beschaffung des Materials und das Arbeiten mit gasförmigen Körpern darbot, dieser Weg zur weiteren Verfolgung ungeeignet, da der durchgehende Charakter solcher Additionsprodukte eine große chemische Indifferenz gegen unsere gewöhnlichen Reagentien ist, die häufig nur der Kraft alkoholischer Kalilösung weicht. Hier schien die Aufgabe gestellt, zu einer Anzahl von Substitutionsprodukten zu gelangen, um von ihnen aus gewissermaßen in das Innere der Verbindungen vorzudringen und diese wasserstoffarmen Komplexe in zusammengesetzte Typen übertragen zu können. Diesen Weg hatte ich mir beim Beginn der vorliegenden Untersuchung vorgezeichnet.

Das zu dieser Arbeit benutzte Allylen wurde aus Propylenbromid ($Ꞓ_3H_6Br_2$) durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung oder Natriumalkoholat gewonnen, welche, in zwei miteinander verbundenen Kolben

---

[1]) Vorläufige Notizen über diesen Gegenstand siehe Lieb. Ann. **131**, 123 und Erlenmeyers Zeitschrift für Chemie u. Pharm. **1864**, 754. — [2]) Lieb. Ann. **127**, 348.

befindlich, im Wasserbade erwärmt wurden. Ein aufsteigender Kühler verband diese Gefäße mit den Silberlösung enthaltenden Absorptionsflaschen, wodurch eine Trennung des erhitzten Alkohols von den gasförmigen Produkten erreicht wurde, während letztere, die Silberlösung durchstreichend, den weißen Silberniederschlag hervorriefen.

I. Argentallylen und Substitutions- und Additionsprodukte des Allylens.

Die Geschichte des Allylens ist sehr kurz. Nach seiner Entdeckung durch Sawitsch (1862), den ein frühzeitiger Tod an der Verfolgung derselben verhinderte, erfuhr es nur durch Oppenheim[1]) eine kurze Bearbeitung, indem dieser durch direkte Einwirkung des Gases auf Brom das Di- und Tetrabromid ($Є_3H_4.Br_2$ und $Є_3H_4Br_4$) darstellte. Borsche und Fittig[2]) bestätigten diese Verbindungen.

Nach Berends Vorgang bei seiner Arbeit über das Acetylen wurde die Silberfällung des Allylens, welche durch Jod- und Bromlösung zersetzt wird, zum Ausgangspunkt der Untersuchung genommen, denn diese verdient wegen der Unlöslichkeit und infolgedessen leichten Abscheidung der Haloidverbindungen des Silbers vor dem Kupfer- und Quecksilberniederschlage den Vorzug. Die Fällung des Kohlenwasserstoffs ist beim Allylen nicht so vollständig als beim Acetylen; von den drei Metallen wird, aus konzentrierten Lösungen, das Silber am besten gefällt. Eine Vorprobe zeigte auch, daß dieser Niederschlag ohne zu explodieren getrocknet werden könne und somit geeignet sei, durch seine Analyse Aufschluß über die Konstitution dieser merkwürdigen Metallverbindungen zu geben.

Die Verbindung fiel als weißer, äußerst leichter Niederschlag, der, wenn er nicht sorgfältig vor dem Licht geschützt wurde, seine Farbe durch ein rötliches Gelb zu Dunkelgrau änderte. Seine Zusammensetzung wurde jedoch, ähnlich wie beim Chlorsilber, dadurch nur wenig alteriert. Im trockenen Zustande war der Niederschlag bei weitem weniger lichtempfindlich als im feuchten. Wo er die Wandungen der Glasgefäße erfaßte, haftete er mit großer Hartnäckigkeit und ließ schon dadurch eine kristallinische Struktur vermuten. Unter dem Mikroskop zeigte er kleine, häufig ineinander verfilzte Nadeln. Er war sehr schwierig auszuwaschen und mußte sehr lange über Chlorcalcium getrocknet werden, um ganz vom Wasser befreit zu werden. Die Verbrennung wurde in der gewöhnlichen Weise mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt; zur Silberbestimmung wurde die Verbindung im Porzellantiegel mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, mit Salzsäure abgedampft und geschmolzen.

---

[1]) Compt. rend. **58**, 1047 (Lieb. Ann. **132**, 124). — [2]) Lieb. Ann. **133**, 125.

Folgende Werte wurden gefunden:

I. 0,7528 g Substanz gaben 0,7369 AgCl, entsprechend 73,67 Proz. Ag.
II. 0,6096 g Substanz gaben 0,5952 AgCl, entsprechend 73,59 Proz. Ag.
III. 0,3100 g Substanz gaben 0,0642 H_2O und 0,2775 CO_2, entsprechend 2,30 Proz. H und 24,12 Proz. C.
IV. 0,2756 g Substanz gaben 0,2458 CO_2 und 0,0647 H_2O, entsprechend 2,54 Proz. H und 24,32 Proz. C.

Es ergibt sich nach der Formel C_3H_3Ag:

	Berechnet	Gefunden			
		I	II	III	IV
C	24,49	—	—	24,12	24,32
H	2,05	—	—	2,30	2,54
Ag	73,45	73,67	73,59	—	—

Der Silberniederschlag entsteht also nach der Gleichung:



$$C_3H_3 . H + AgO . NO_5 = C_3H_3Ag + HO . NO_5,$$

und es muß der Silberlösung Ammon im Überschuß zugefügt werden, um die entstandene Säure zu binden, da sonst die umgekehrte Reaktion eintritt:



$$C_3H_3Ag + HO . NO_5 = AgO . NO_5 + C_3H_4.$$

Die Silberverbindung wird in dieser Art von jeder Mineralsäure zerlegt, und selbst Schwefelammonium bewirkt ein Entweichen des Allylens. Jod- und Bromlösungen scheiden Jod- und Bromsilber aus; auf Brom geworfen oder bei Zusatz von Phosphor- oder Antimonsuperchlorid verbrennt der Niederschlag zischend. Essigsäure und Eisessig sind in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erhitzen entweicht Allylen. Die Verbindung kann mit sehr geringem Verlust an Kohlenwasserstoff bei 60 bis 70° C getrocknet werden, ist nicht explosiv, verpufft aber ohne vorher zu schmelzen bei einer Temperatur von oft nur 150° C unter Abscheidung einer schwammigen Kohle. Beim Erhitzen mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 150° C wird keine Reaktion herbeigeführt; Benzoylchlorür und Bromacetyl wirken ein, vielleicht nur infolge der leichten Säurebildung an feuchter Luft, zum wenigsten konnte kein anderes Produkt aufgefunden werden.

Beim Schütteln des Allylensilbers mit einer Jodlösung tritt unter Entfärbung und Abscheidung von Jodsilber ein sehr unangenehmer Geruch auf, der die Bildung einer flüchtigen Verbindung zu erkennen gibt. Bei Anwendung von ätherischer oder alkoholischer Lösung konnte dieser Körper nicht aufgefunden werden, da er mit dem Lösungsmittel verdunstete; es wurde daher folgende Methode in Anwendung gebracht. In eine mit Kühler und Vorlage verbundene Retorte wurde das feuchte Allylensilber gegeben, und durch den Tubulus eine Lösung von Jod in Jodkalium hinzugefügt, solange noch Entfärbung stattfand. Beim Erwärmen ging vor den Wasserdämpfen ein übelriechendes Öl über, das in eine gelbe und spärliche Öltröpfchen absetzende Emulsion überging, wenn der Inhalt des Kolbens zum Kochen gebracht wurde. War

ein größerer Überschuß von Jod zugesetzt worden, so trat allmählich beim Erhitzen in der Retorte Entfärbung ein, während sich im Kühlrohr weiße Kristalle in geringer Menge zeigten. Das Öl, das nur in kleinen Quantitäten erhalten wurde, war bis auf einen kleinen Überschuß von Jod, der durch verdünnte Natronlauge zu entfernen war, vollkommen rein und konnte direkt zur Analyse verwendet werden. Die Jodbestimmung wurde mit gebranntem Marmor ausgeführt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,6504 g Substanz gaben 0,9176 AgJ, entsprechend 76,26 Proz. J.
II. 0,5296 g Substanz gaben 0,7529 AgJ, entsprechend 76,83 Proz. J.
III. 0,5110 g Substanz gaben 0,1051 H_2O und 0,4104 CO_2, entsprechend 2,28 Proz. H und 21,90 Proz. C.
IV. 0,3658 g Substanz gaben 0,0770 H_2O und 0,2948 CO_2, entsprechend 2,34 Proz. H und 21,95 Proz. C.

	Die Formel C_3H_3J erfordert	Gefunden I	II	III	IV
C	21,69	—	—	21,90	21,95
H	1,81	—	—	2,28	2,34
J	76,50	76,26	76,83	—	—

Bei der Einwirkung der Jodlösung auf Allylensilber wird also ein Atom Silber gegen Jod ausgetauscht nach der Gleichung:



$$C_3H_3Ag + J.J = C_3H_3J + AgJ.$$

Die Verbindung ist ein Öl von dem spezifischen Gewicht 1,7 und dem Siedepunkt 98° C, welche beiden Bestimmungen jedoch, der geringen Menge Substanz wegen, nur annähernde sind. Es ist von stechendem Geruch, ähnlich dem des kristallisierten Acetylenjodids von Berend, greift Augen und Schleimhäute an, löst sich leicht in Äther, fast nicht in Alkohol und wenig in Wasser; doch nimmt letzteres den charakteristischen Geruch an, entfärbt nach einiger Zeit kleine Mengen Jod, und setzt infolge davon sparsam kleine, farblose, glänzende Kristalle ab. Eisessig nimmt es leicht auf, doch fällt es Wasser unverändert aus dieser Lösung. Es ist nicht brennbar. Es löst Jod mit roter Farbe, die nach einiger Zeit durch Addition desselben verschwindet; Brom absorbiert es unter Zischen und heftiger Wärmeentwickelung. Kalilauge verändert es selbst beim Erwärmen nicht, Natrium und Natriumalkoholat bringen keine Wirkung hervor. Beim Erwärmen mit Salzsäure und Zink oder Zinkamalgam entwickelt sich Allylen.

Es ist von Interesse, den Versuch anzustellen, ob der mit Jod substituierte Kohlenwasserstoff ähnlich dem Jodäthyl die Fähigkeit des doppelten Austausches besitze und so das Radikal C_3H_3 in Verbindungen übertragbar sei. Jedoch müssen die Versuche nach dieser Richtung hin vorläufig als gescheitert angesehen werden. Ammoniak, mit dem Öl im zugeschmolzenen Rohr auf 130° C erhitzt, löste zwar dasselbe auf, es gelang aber nicht, kohlenwasserstoffhaltige Basen abzuscheiden. Mit Eisessig und kristallisiertem essigsaurem Silber wurden 9 g des so schwer

zu beschaffenden Öles derselben Operation unterworfen. Beim Öffnen zeigte das Rohr nur einen geringen Druck, es war im ersten Augenblick ein ätherartiger Geruch bemerkbar, worauf aber sofort Augen und Nase auf fast unerträgliche Art, und heftiger als es durch Bromessigäther geschieht, angegriffen wurden. Der Inhalt des Rohres wurde mit festem kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaktion versetzt, dann mit Äther geschüttelt. Dieser hinterließ beim Verdunsten ein Öl, welches nicht auf Lackmus reagierte, aber nach einiger Zeit sich durch Jodabscheidung bräunte. Die geringe Menge desselben gestattete keine Reinigung, die Analyse aber ergab:

34 Proz. C
4 Proz. H
49 Proz. J
13 Proz. als Rest,

ein Resultat, welches ein Gemisch der ursprünglichen Verbindung mit einem Äther anzudeuten scheint, aus dem sich jedoch keine weiteren Schlüsse ziehen lassen.

An einer späteren Stelle dieser Arbeit werde ich Gelegenheit haben, Verbindungen des Allylens zu zeigen, welche, auf die Konstitution einen Schluß gestattend, die geringe Neigung der Verbindung $ϴ_3H_3J$ zu doppeltem Austausch zu erklären scheinen. Hier sei nur erwähnt, daß der Atomkomplex $ϴ_3H_2Ag$ und $ϴ_3H_2J$ sich in Verbindungen wiederfindet. Es scheint die Stelle, an welcher das Jod im gejodeten Allylen den Wasserstoff vertritt, eine andere zu sein als die des Jods im Jodäthyl; vielleicht dieselbe, welche vermöge ihrer eigentümlichen Lage den Wasserstoff des Allylens zum Austausch gegen Silber befähigt.

Das gejodete Allylen hat das Bestreben, sich mit mehr Jod zu einer kristallisierenden Verbindung zu vereinen, aber die Aufnahme desselben geschieht ziemlich langsam. Die gebildeten Kristalle werden vom Öl gelöst, und dieses haftet, wenn der größte Teil in Kristalle verwandelt ist, ihnen so hartnäckig an, daß sie sehr schwer auf diesem Wege rein erhalten werden können. Einen besseren Ausgangspunkt gewährt das Allylensilber. Man wendet dieses in getrocknetem Zustande an, indem man es mit ätherischer Jodlösung schüttelt, solange dieselbe noch entfärbt wird; dann setzt man noch ungefähr das gleiche Gewicht des verbrauchten Jods zu und überläßt das Ganze in einer wohlverschlossenen Flasche sich selbst; nach einigen Tagen wird die Lösung heller und man erhält beim Verdunsten einer Probe weiße Kristalle. Nach ungefähr 8 Tagen ist die Umwandlung beendet; man nimmt nun schnell das überschüssige Jod durch einmaliges Schütteln mit verdünnter Kalilauge fort, hebt die ätherische Lösung in ein Kölbchen ab und verjagt durch Erhitzen im Wasserbade den Äther. Sollten die Kristalle wieder etwas bräunlich geworden sein, so reinigt man sie, indem man mit einigen Tropfen Äther schnell die Oberfläche abspült, da sich Jod etwas leichter in demselben löst als die Kristalle,

und erhält durch mehrmaliges Operieren in dieser Weise einen Teil vollkommen rein. Beim langsamen Auskristallisieren, vor Zutritt des Lichtes geschützt, schießen oft einen halben Zoll lange, lanzettenartige, farblose Nadeln an.

Für ihre Zusammensetzung wurden aus den Verbrennungsanalysen mit chromsaurem Bleioxyd und Kupfer und den Jodbestimmungen mit gebranntem Marmor folgende Werte erhalten:

I. 0,3945 g Substanz gaben 0,0392 $H_2\Theta$ und 0,1232 $\Theta\Theta_2$, entsprechend 1,10 Proz. H und 8,52 Proz. C.

II. 0,2726 g Substanz gaben 0,0309 $H_2\Theta$ und 0,0886 $\Theta\Theta_2$, entsprechend 1,21 Proz. H und 8,86 Proz. C.

III. 0,4385 g Substanz gaben 0,0325 $H_2\Theta$ und 0,1418 $\Theta\Theta_2$, entsprechend 0,82 Proz. H und 8,82 Proz. C.

IV. 0,2741 g Substanz gaben 0,4519 Ag J, entsprechend 91,28 Proz. J.

	Für die Formel Θ_3H_3J, J_2 berechnet	Gefunden I	II	III	IV	V
C	8,57	8,52	8,86	8,82	—	8,45
H	0,72	1,10	1,21	0,82	—	0,95
J	90,71	—	—	—	91,28	—

Die Kristalle, welche bei der Darstellung der vorhergehenden Verbindung am Schluß der Destillation in den Wasserdämpfen sublimiert waren und sich im Kühlrohr angesetzt hatten, ergaben dieselben Zahlen, nämlich:

V. 0,3700 g Substanz gaben 0,0320 $H_2\Theta$ und 0,1146 $\Theta\Theta_2$, entsprechend 0,95 Proz. H und 8,45 Proz. C.

So entspricht das gejodete Allylen in seinem Verhalten gegen Jod dem, was man über die nicht substituierten Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe weiß. Vergeblich habe ich mich jedoch bemüht, vom gejodeten Allylen ein Tetrabromid oder Tetrajodid zu erhalten, so daß in diesem substituierten Körper die Neigung der Muttersubstanz zum wenigsten geschwächt erscheint. Vielleicht ist ein Kohlenwasserstoff mit offenen Verwandtschaftseinheiten um so weniger zur Ausgleichung durch Addition geneigt, je höher substituiert er ist.

Die Kristalle zeigen im allgemeinen wenig charakteristische Reaktionen. Sie sind ungemein lichtempfindlich und müssen, da sonst Bräunung durch Jodabscheidung eintritt, immer vor dem Sonnenlicht geschützt erhalten werden. Sie vertragen das Trocknen über Schwefelsäure nicht, halten sich aber über Chlorcalcium unverändert. Sie schmelzen bei 64° C, zersetzen sich bei ungefähr 78°; die geschmolzene Substanz hinterläßt auf Papier einen Fettfleck. Äther und Chloroform lösen sie sehr leicht, weniger gut Benzin, noch schwerer sind sie in Alkohol löslich. Die glatteste Reaktion ist die, welche sie mit gepulvertem Kalihydrat geben. Hier tritt nämlich nach dem Mischen und gelinden Anwärmen eine Erhitzung ein, welche, indem sie sich von selbst steigert,

das Öl C_3H_3J liefert. Dasselbe wurde an seiner Eigenschaft, mit Jod in ätherischer Lösung wieder die Kristalle zu geben, erkannt.

Wie das gejodete Allylen zwei Atome Jod durch Addition aufnimmt, so verbindet es sich auch direkt unter Zischen und bedeutender Erwärmung mit Brom. Letzteres muß daher vorsichtig zugesetzt und während dessen das Gefäß gekühlt werden. Man erhält alsdann ein schweres Öl, welches sich am Lichte bald gelb färbt, aber durch verdünnte Kalilauge leicht gereinigt werden kann. Die Analyse lehrte dasselbe als die Verbindung C_3H_3J, Br_2 kennen.

Folgende Zahlen wurden gefunden:

I. 0,4750 g Substanz gaben 0,0465 H_2O und 0,1882 CO_2, entsprechend 1,08 Proz. H und 10,81 Proz. C.

II. 0,3039 g Substanz gaben 0,5735 (AgJ + AgBr). Davon wurden zur Umwandlung in Chlorsilber im Chlorstrom erhitzt 0,4860 g; diese 0,4860 g (AgJ + AgBr) gaben 0,3429 AgCl, es sind also in den 0,5735 g des Gemisches enthalten 0,2171 AgJ und 0,3564 AgBr, entsprechend 38,59 Proz. J und 49,92 Proz. Br.

	Für die Formel C_3H_3J, Br_2 berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	11,04	10,81	—
H	0,92	1,08	—
J	38,96	—	38,59
Br	49,08	—	49,92

Die weit stärkere Wirkung des Broms im Vergleich zum Jod zeigt sich bei diesen Additionen auf eine eigentümliche Art. Während das Jod beim Schütteln seiner Lösung mit Allylensilber den einfach-gejodeten Kohlenwasserstoff erzeugt, wirkt das Brom nicht etwa weiter substituierend ein, wie man erwarten könnte, sondern, nachdem es an die Stelle des Silbers getreten, verbindet es sich sogleich direkt mit dem erzeugten Produkte des Allylens. Tropft man das Brom auf die Silberverbindung, so verpufft dieselbe mit leuchtender Flamme; die Reaktion wird aber dadurch gemäßigt, daß man Allylensilber in Wasser suspendiert und diesem das Brom unter Umschütteln zusetzt; man muß jedoch vorher getrocknetes Allylensilber vermeiden, da dieses selbst unter Wasser mit dem Brom verpufft. Bei der Destillation, die zur Vermeidung des heftigen Stoßens im Ölbade vorzunehmen ist, geht mit den Wasserdämpfen ein weißes Öl über, dem die Zusammensetzung $C_3H_3Br_3$ zukommt. Fängt man das Übergehende in drei Portionen auf, so gibt die mittlere die erforderten Zahlen; der erste und der letzte Anteil sind nicht ganz rein. Bei der Destillation für sich zersetzt sich diese Verbindung.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0,2996 g Substanz gaben 0,0423 H_2O und 0,1331 CO_2, entsprechend 1,56 Proz. H und 12,15 Proz. C.

II. 0,3405 g Substanz gaben 0,6915 AgBr und 0,0035 Ag, entsprechend 87,16 Proz. Br.

	Die Formel C_3H_3Br, Br_2 erfordert	Gefunden I	Gefunden II
C	12,91	12,15	—
H	1,08	1,56	—
Br	86,01	—	87,16

Trotz vielfacher Analysen dieser Substanz habe ich keine genaueren Zahlen finden können. Dies liegt an der leichten Zersetzbarkeit derselben unter Bromwasserstoffentwickelung; ein Streifen blauen Lackmuspapiers, in ein verschlossenes Fläschchen gebracht, in welchem sich etwas von dem Öle befand, rötete sich nach kurzer Zeit. Bei dem Versuch, die Verbindung zu destillieren, entwickelten sich starke Dämpfe von Bromwasserstoffsäure, und es blieb ein brauner Rückstand, während ein wasserhelles Öl mit den Säuredämpfen überging. Mit der sehr geringen Menge desselben konnte nur eine Analyse angestellt werden:

I. 0,3981 g Substanz gaben 0,0843 H_2O und 0,2575 CO_2, entsprechend 2,33 Proz. H und 17,63 Proz. C.

II. 0,2554 g Substanz gaben 0,4779 AgBr, entsprechend 79,64 Proz. Br.

	Die Formel C_3H_4, Br_2 erfordert	Gefunden I	Gefunden II
C	18	17,63	—
H	2	2,33	—
Br	80	—	79,64

Bei der Entstehung dieser Verbindung durch Destillation des gebromten Allylendibromids wirken wahrscheinlich die beiden addierten Bromatome eines Teils der Verbindung substituierend auf den anderen ein, ähnliches ist ja bei der Bromessigsäure bekannt; der entstandene Bromwasserstoff aber addiert sich sogleich zu dem frei gewordenen Rest ungefähr nach der Gleichung:



$$2\,(C_3H_3Br, Br_2) = C_3H_2Br_2, Br_2 + (HBr + C_3H_3Br = C_3H_4Br_2) \text{ usw.}$$

Die Mengen des Materials waren zu gering, um den Rückstand zu untersuchen.

Auf diesen Körper wirkt Kalilauge ein. Schüttelt man beide im Reagensgläschen durcheinander, so wird bald der Finger durch die Spannung des entstandenen Dampfes abgehoben, während dieser sich bei Zutritt der Luft zu weißem Nebel kondensiert. Es tritt zugleich ein starker Ozongeruch auf, auch wird mit Jodkaliumkleister getränktes Papier blau gefärbt. Dieser Körper ist wahrscheinlich C_3H_3Br, durch Entziehung von Bromwasserstoff aus $C_3H_4Br_2$ entstanden. Die analoge Verbindung des Acetylens zeigt ähnliche Eigenschaften.

Die Verbindung C_3H_3Br, Br_4, deren leichte Entstehung man nach dem von Oppenheim angeführten Verhalten des nicht substituierten Kohlenwasserstoffs erwarten sollte, konnte nicht dargestellt werden. Erhitzt man die Verbindung $C_3H_3Br_3$ im zugeschmolzenen Rohr mit Brom, so gibt die Analyse nur einige Prozente Kohlenstoff weniger, ohne daß man zu konstanten Zahlen gelangt.

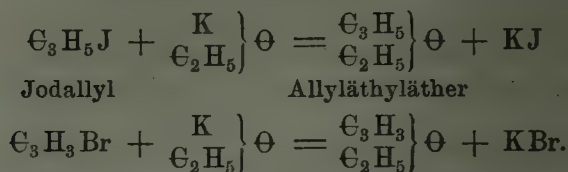
II. Derivate des Allylens: Silberäther und substituierte Äther, welche direkt Jod und Brom aufnehmen.

Auf dem bisher zur Untersuchung des Allylens eingeschlagenen Wege war es nicht geglückt, Abkömmlinge dieses Kohlenwasserstoffs zu erhalten, welche leicht doppelte Zersetzung gezeigt hätten, oder in Verbindungen eingegangen wären. Diese Eigenschaft mußte sogar bei dem einfach-gejodeten Allylen und bei den Bromverbindungen ziemlich auffallend erscheinen und hatte zu der Vermutung geführt, daß das gejodete und gebromte Allylen, welches aus der Silberverbindung dargestellt war, das Jod und Brom an einer Stelle enthielten, wo keine kompliziertere Gruppe eingeführt werden konnte. Wenn es aber möglich ist, Jod oder Brom an einen anderen Platz zu bringen, der eine solche Einführung gestattet, so müssen Derivate des Allylens erhalten werden, welche den Silberwasserstoff noch enthalten und daher mit Silberlösung eine Silberverbindung geben. Und in der Tat gelang es auf diesem Wege, Äther darzustellen, die diese Eigenschaft besitzen. Zu diesen Verbindungen gelangte ich auf eigentümliche Weise. Ich hatte bemerkt, daß Brompropylen, welches viel einfach-gebromtes Brompropylen (C_3H_5Br, Br_2) enthielt, nachdem durch vielstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilösung bei aufsteigendem Kühler alles entstandene Allylengas entfernt war, ein alkoholisches Destillat lieferte, welches in ammoniakalischer Silberlösung einen starken, weißen Niederschlag hervorbrachte, der zwar in vielen Eigenschaften dem Allylensilber glich, in manchen aber bedeutende Abweichungen zeigte. Seine Analyse lieferte Zahlen, welche sich weit von denen des Argentallylens entfernen. Die folgende Betrachtung erklärt seine Entstehung, während die gefundenen Zahlen für seine Zusammensetzung eintreten.

Bekanntlich hat Wurtz[1]) unter den Zersetzungsprodukten des Brompropylens durch alkoholische Kalilösung die Verbindung $C_3H_4Br_2$ nachgewiesen, welche von einem gebromten Brompropylen herrührt. Dieser und ähnliche Körper zeigen sich auch, wenn man nach längerer Einwirkung den Alkohol abdestilliert, indem sie aus demselben durch Wasser gefällt werden. Die überstehende Flüssigkeit besitzt aber noch in hohem Grade die Eigenschaft, Silbersolution zu fällen. Die Einwirkung kann nämlich durch größere Mengen des Kaliumalkoholats noch einen Schritt weiter getrieben werden, es läßt sich noch ein zweites Atom Bromwasserstoffsäure entziehen, wodurch man zu der Formel C_3H_3Br gelangt. Dieser Körper endlich verhält sich zum Kaliumalkoholat gerade wie das Jodallyl, d. h. er gibt sein Bromatom an das Kalium ab, während er dafür den Rest C_2H_5O des Alkoholats eintauscht:

---

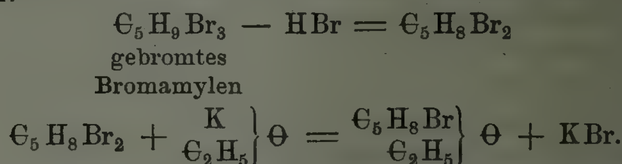
[1]) Lieb. Ann. **104**, 242.



$$\underset{\text{Jodallyl}}{\mathrm{C_3H_5J}} + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta = \underset{\text{Allyläthyläther}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta} + \mathrm{KJ}$$

$$\mathrm{C_3H_3Br} + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_3}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta + \mathrm{KBr.}$$

Die Annahme dieses Prozesses erhält ihre vollste Bestätigung durch das, was neuerdings von Reboul[1]) am gebromten Bromamylen bei gleicher Behandlung beobachtet wurde. Er beschreibt es in folgenden Gleichungen:



$$\underset{\substack{\text{gebromtes}\\ \text{Bromamylen}}}{\mathrm{C_5H_9Br_3}} - \mathrm{HBr} = \mathrm{C_5H_8Br_2}$$

$$\mathrm{C_5H_8Br_2} + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_5H_8Br}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta + \mathrm{KBr.}$$

Auch auf diesen gebromten Äther wirkte die alkoholische Kalilösung Bromwasserstoffsäure entziehend ein, indem ein dem obigen völlig analoges Endprodukt $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_5H_7}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta$ entstand.

Der Äther $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_3}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta$ hat die Eigenschaft des Allylens, Silber durch Substitution in sich aufzunehmen, beibehalten!

Da auch vom Tribromallyl ein Zersetzungsprodukt $\mathrm{C_3H_4Br_2}$ bekannt ist, so war es wünschenswert, zu wissen, ob auch aus jenem, dem gebromten Brompropylen isomeren Körper der Äther erhalten werden könne. Zu dem Zweck wurde Jodallyl mit Brom behandelt, das über 200° C Destillierende aufgefangen, bei niedriger Temperatur zur Kristallisation gebracht, und die Kristalle, welche bei + 16° C geschmolzen waren, abgepreßt. Sie wurden 4 Stunden lang der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung unterworfen, wobei sich nur Spuren von Allylen entwickelten. Aus dem darauf abdestillierten Alkohol wurde etwas bromhaltiges Öl durch Wasser gefällt, die Lösung aber mit Silbersolution zusammengebracht, worauf sofortige Fällung erfolgte. Der Niederschlag zeigte eine dem ersten gleiche Zusammensetzung und beweist, daß die beiden isomeren Körper, aus welchen der Äther entstand, bezüglich der Endreaktion alkoholischer Kalilösung auf sie identisch sind.

Es gewährt einige Vorteile, das Tribromallyl zur Darstellung der merkwürdigen Silberverbindungen zu benutzen, erstens wegen der leichteren Darstellung des Körpers, dann aber vorzüglich, weil kein Allylen gleichzeitig gebildet und daher die Verunreinigung des Niederschlages mit Allylensilber vermieden wird. Auch in ziemlich verdünnter ammoniakalischer Silberlösung wird der Niederschlag noch hervorgebracht. Er fällt als blendend weiße, sehr voluminöse Masse, die sich

---

[1]) Compt. rend. **58**, 1058 (Lieb. Ann. **133**, 85). Von dieser Arbeit erhielt ich erst am Schluß der vorliegenden Kenntnis. Meine Notiz in Erlenmeyers Zeitschrift für Chemie und Pharmacie ist vom Dezember 1864.

schwierig auswäscht. Um einen etwaigen Rest bromhaltigen Öles zu entfernen, wird er, nachdem die Höllensteinlösung entfernt ist, mit Alkohol, schließlich mit Äther gewaschen, auf Porzellan zum Abtropfen ausgebreitet und dann möglichst schnell unter der Luftpumpe getrocknet. Es gelingt, wenn das Licht sorgfältigst abgehalten wird, ihn dann noch rein weiß zu gewinnen. Eine solche Portion, der Analyse unterworfen, ergab die Zahlen:

I. 0,2974 g Substanz gaben 0,1068 $H_2Θ$ und 0,3422 $ЄΘ_2$, entsprechend 3,97 Proz. H und 31,37 Proz. C.

II. 0,3746 g Substanz gaben 0,2797 AgCl, entsprechend 56,19 Proz. Ag.

Die Formel $\left.\begin{matrix} Є_3H_2Ag \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} Θ$ erfordert:

		Gefunden	
		I	II
C	31,41	31,37	—
H	3,67	3,97	—
Ag	56,54	—	56,19
O	8,38	—	—

Wird die Substanz am Lichte oder beim Trocknen etwas bräunlich, so werden die Zahlen für das Silber etwas höher, die für den Kohlenstoff niedriger. Der starke Geruch, welchen diese Verbindung zeigt, deutet auf ein Entweichen von Kohlenwasserstoff hin.

So wurde gefunden:

III. 0,4324 g Substanz gaben 0,1451 $H_2Θ$ und 0,4907 $ЄΘ_2$, entsprechend 3,72 Proz. H und 30,94 Proz. C.

IV. 0,4896 g Substanz gaben 0,1622 $H_2Θ$ und 0,5494 $ЄΘ_2$, entsprechend 3,67 Proz. H und 30,62 Proz. C.

V. 0,7399 g Substanz gaben 0,5619 AgCl, entsprechend 57,15 Proz. Ag.

VI. 0,5742 g Substanz gaben 0,3095 AgCl und 0,0953 Ag, entsprechend 56,98 Proz. Ag.

Zusammenstellung III bis VI:

	III	IV	V	VI
C	30,94	30,62	—	—
H	3,72	3,67	—	—
Ag	—	—	57,15	56,98
O	—	—	—	—

Die Silberbestimmungen wurden im Porzellantiegel durch Lösen der Substanz in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure ausgeführt. Die Lösung muß in der Kälte vorgenommen werden, da selbst bei der Wärme des Wasserbades sehr bald eine heftige Reaktion unter Entwickelung von salpetriger Säure eintritt, während eine kristallinische organische Silberverbindung sich abscheidet, die, beim Abdampfen noch beständig, statt des Chlorsilbers metallisches Silber liefert.

Die Silberverbindung ähnelt auf den ersten Blick dem Allylensilber sehr; sie ist weiß, aber flockiger und riecht weit intensiver als dieses. Unter dem Mikroskop bemerkt man keine Kristalle, welche, wie angeführt, am Argentallylen leicht beobachtet wurden. Der Flamme

genähert, schmilzt sie vor dem Verpuffen. Alsdann hinterbleibt eine pyrophore Masse, welche bei Luftzutritt von einer Feuererscheinung unter Zurücklassung von weißem Silber durchzogen wird; beim Kochen der Verbindung mit Wasser wird ein Silberspiegel abgeschieden. Von Säuren wird sie ohne Aufbrausen zerlegt; der sehr heftige widerliche Geruch rührt von einem Äther her, den man an der Oberfläche der Flüssigkeit verdunsten sieht. Derselbe kann so auch für sich erhalten werden; er siedet bei circa 72° C und ist leichter als Wasser. Er fällt Silberlösung, ohne daß der Niederschlag in Ammoniak löslich wäre, und ebenso die Lösung des Kupferchlorür-Ammoniaks, letztere gelb. Bei der Zersetzung der Silberverbindung mit Salpetersäure tritt die oben beschriebene Reaktion zugleich ein und verhindert die Darstellung eines reinen Äthers; bei der Zersetzung durch Salzsäure bildet sich ein etwas chlorhaltiges Produkt [1]). Der Äther entfärbt Jodlösung, bis er, schwerer als jodkaliumhaltiges Wasser geworden, in demselben untersinkt, zeigt also die Eigenschaft der Addition gerade wie sie seine Wasserstoffverbindung, das Allylen, darbietet.

Dieser Äther, welchem die Formel $\left.\begin{matrix} C_3H_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ zukommt, kann nicht mit dem Namen Allylenäther bezeichnet werden, weil er die Gruppe C_3H_3 enthält. Ich schlage daher vor, dem Atomkomplex C_3H_3 den Namen Propargyl zu geben, welcher durch prop (von propyl) an die Zahl der Kohlenstoffatome, an die Eigenschaft des einen Wasserstoffatoms, seinen Platz dem Silber einzuräumen, durch die Silbe arg und durch die Endsilbe yl an die ungerade Zahl der Wasserstoffatome erinnern soll. Obigem Äther käme dann der Name Propargyläthyläther zu.

Die Silberverbindung dieses Äthers zeigt gegen Jod und Brom ein dem des Allylensilbers vollkommen analoges Verhalten; wieder tauscht sie zuerst unter Ausscheidung von Jodsilber das Silberatom gegen Jod aus, und indem die Atomigkeit des Kohlenstoffs noch ungesättigt ist, vergrößert sie ihren Komplex durch Aufnahme zweier Atome Jod oder Brom. Um den einfach-gejodeten Propargyläther zu erhalten, verfährt man ganz so, wie es oben bei der Darstellung des gejodeten Allylens aus Allylensilber angegeben worden. Man setzt zu dem Silberäther Jod in Jodkalium, so lange diese Lösung beim Schütteln noch entfärbt wird, und destilliert dann im Ölbade. Das erhaltene wasserhelle, unangenehm riechende Öl kristallisiert bei niedriger Temperatur und kann auf diese Art gereinigt werden. Doch brachte die partielle Kristallisation große Verluste der ohnehin geringen Menge Substanz mit sich,

[1]) Neuerdings ist es mir durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure gelungen, den Äther rein zu erhalten. Die Analyse, welche bisher aber nur einmal ausgeführt werden konnte, lieferte die der Formel $\left.\begin{matrix} C_3H_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ entsprechenden Zahlen. Ich hoffe, bald Näheres über diesen Gegenstand mitteilen zu können.

so daß ich nur eine genaue Kohle- und Wasserstoffbestimmung anzuführen imstande bin, wogegen die darauffolgende Verbindung, von der viele Analysen vorliegen, vollständig entscheidend für die Zusammensetzung dieser Körper spricht. Folgende Werte wurden gefunden:

0,2268 g Substanz gaben 0,0728 $H_2\Theta$ und 0,2394 $\text{Є}\Theta_2$, entsprechend 3,57 Proz. H und 28,79 Proz. C.

Die Formel $\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_2J\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ erfordert:

		Gefunden
C	28,57	28,79
H	3,33	3,57
J	60,48	—
O	7,62	—

Beim Vermischen der Silberverbindung mit viel überschüssiger ätherischer Jodlösung erhält man, ein charakteristisches Unterscheidungsmittel vom Allylensilber, keine Kristalle, sondern selbst nach monatelanger Einwirkung ein schweres, ziemlich zähes Öl, das gelblich gefärbt ist und schon bei geringer Erwärmung viel Jod abscheidet. Durch Verdunstenlassen unter der Luftpumpe entfernt man den Äther, befreit durch möglichst wenig verdünnte Kalilauge vom überschüssigen Jod und trocknet über Chlorcalcium. Die Analysen dieses Körpers gaben folgendes Resultat:

I. 0,4086 g Substanz gaben 0,0631 $H_2\Theta$ und 0,1889 $\text{Є}\Theta_2$, entsprechend 1,71 Proz. H und 12,60 Proz. C.

II. 0,3195 g Substanz gaben 0,0522 $H_2\Theta$ und 0,1567 $\text{Є}\Theta_2$, entsprechend 1,81 Proz. H und 13,36 Proz. C.

III. 0,2581 g Substanz gaben 0,0428 $H_2\Theta$ und 0,1252 $\text{Є}\Theta_2$, entsprechend 1,82 Proz. H und 13,21 Proz. C.

IV. 0,3757 g Substanz gaben 0,5761 AgJ, entsprechend 82,88 Proz. J.

V. 0,2600 g „ „ 0,3909 AgJ, „ 81,27 „ J.

VI. 0,4667 g „ „ 0,7029 AgJ, „ 81,40 „ J.

Die Formel $\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_2J,\ J_2\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ erfordert:

		Gefunden[1]					
		I	II	III	IV	V	VI
C	12,93	12,60	13,36	13,21	—	—	—
H	1,51	1,71	1,81	1,82	—	—	—
J	82,11	—	—	—	82,88	81,27	81,40
O	3,45	—	—	—	—	—	—

Die Elementaranalye dieses Körpers bietet einige Schwierigkeiten dar. Erstens kann die Substanz nicht in die gewöhnlich bei der Verbrennung von Flüssigkeiten angewandten Kügelchen gefüllt werden, da sie in Berührung mit den warmen Wandungen sich schon beim Einfüllen zersetzt; zweitens verbrennt sie in diesen Röhrchen nicht voll-

[1]) Analysen I und IV sind von einer, Analysen II, III, V und VI von einer zweiten Darstellung.

ständig und läßt einen Spiegel von Kohle zurück. Es wurden daher kleine Kugeln angefertigt, die an beiden Seiten zu feinen Haarröhrchen ausgezogen waren und durch Saugen gefüllt wurden. Sie wurden an beiden Enden zugeschmolzen, gewogen, dann die langen, von Flüssigkeit freien Haarröhrchen abgebrochen und mit der Kugel in das Verbrennungsrohr geworfen. Die Flüssigkeit zieht meist sofort in das chromsaure Bleioxyd ein. Die Methode ist, obwohl sie einige Übung erfordert, bei der Analyse schwer verbrennlicher Substanzen sehr empfehlenswert; durch schließlich übergeleiteten Sauerstoff wird auch die letzte Spur Kohle oxydiert.

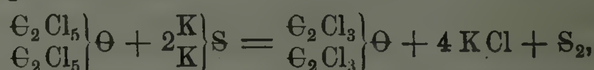
Gleicherweise wie mit Jod verbindet sich der gejodete Propargyläther auch mit Brom und liefert ein gelbliches Öl, das durch nicht stark verdünnte Natronlauge schon etwas angegriffen wird. Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab:

0,2880 g Substanz gaben 0,0591 $H_2\Theta$ und 0,1698 $\text{Ꞓ}\Theta_2$, entsprechend 2,26 Proz. H und 16,08 Proz. C.

Die Formel $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_3H_4J,\ Br_2\\ \text{Ꞓ}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ erfordert:

		Gefunden
C	16,22	16,08
H	1,89	2,26

Es sind bisher nur wenige Fälle bekannt geworden, in denen man eine direkte Addition bei Ätherarten bemerkt hat. Der Perchloräthyläther verliert beim Zusammenkommen mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung 4 At. Chlor:



$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2Cl_5\\ \text{Ꞓ}_2Cl_5\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left.\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2Cl_3\\ \text{Ꞓ}_2Cl_3\end{matrix}\right\}\Theta + 4\,KCl + S_2,$$

welche die neue Verbindung ergänzt, sobald sie mit Chlor oder Brom zusammenkommt, so daß sich wieder gesättigte Verbindungen bilden, z. B. $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2Cl_3Br_2\\ \text{Ꞓ}_2Cl_3Br_2\end{matrix}\right\}\Theta$. Ebenso zeigt eine Untersuchung Rebouls[1]) über den Äther des gebromten Amylens, daß diese ungesättigte Verbindung noch 2 At. Brom addiert. Diese sonst so indifferenten Körper folgen in dieser Hinsicht dem Gesetz der Atomigkeit und beweisen trefflich die Allgemeinheit desselben. Zu den obigen Beispielen kommt noch das des Propargyläthyl- und -methyläthers hinzu, welche Jodlösung entfärben; das Endprodukt ist jedoch noch nicht festgestellt.

Um den direkten Beweis für die Konstitution der obigen Ätherarten, in denen das Radikal Äthyl angenommen wurde, zu gewinnen, schien es notwendig, den Versuch anzustellen, ein anderes Alkoholradikal an seine Stelle einzuführen. Da das Äthylradikal aus der alkoholischen Kalilösung stammte, so mußte man durch Anwendung methylalkoholischer Kalilösung den Methyläther erhalten können. Das ursprüngliche Ver-

[1]) Compt. rend. 58, 1058 (Lieb. Ann. **133**, 85).

fahren zur Darstellung des Propargyläthers wurde daher mit dieser einzigen Abänderung wiederholt. Der Erfolg entsprach den Erwartungen. Statt des weißen wurde diesmal in der Silberlösung ein schön citronengelber, gallertartiger Niederschlag erhalten. Sein Verhalten gegen Säuren, gegen Jod, Brom usw. glich dem der früher dargestellten Verbindung.

Seine Zusammensetzung zeigten folgende Bestimmungen:

I. 0,2818 g Substanz gaben 0,0796 $H_2\Theta$ und 0,2816 $\Theta\Theta_2$, entsprechend 3,12 Proz. H und 27,25 Proz. C.

II. 0,3295 g Substanz gaben 0,0903 $H_2\Theta$ und 0,3205 $\Theta\Theta_2$, entsprechend 3,03 Proz. H und 26,52 Proz. C.

III. 0,4392 g Substanz gaben 0,3513 AgCl, entsprechend 60,20 Proz. Ag.

IV. 0,3733 g „ „ 0,2990 AgCl, „ 60,27 „ Ag.

Die Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_2Ag\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$ erfordert:

		Gefunden			
		I	II	III	IV
C	27,12	27,25	26,52	—	—
H	2,83	3,12	3,03	—	—
Ag	61,01	—	—	60,20	60,27
O	9,04	—	—	—	—

Fünf weitere Silberbestimmungen lieferten dasselbe, etwas zu niedrige Resultat. Die Verbindung war also noch nicht vollkommen rein; jedoch mußte, wegen Mangels an Material, von einer neuen Darstellung abgesehen werden. Die Schuld lag vielleicht an einer Verunreinigung des Methylalkohols, der später aus dem Oxalsäureäther dargestellt werden soll. Übrigens kann hiernach an der angegebenen Konstitution des Körpers kaum gezweifelt werden; noch mehr wird sie aber durch die Analyse eines Derivates bestätigt. Behandelt man nämlich diese Silberverbindung, wie die früheren, mit Jod in Jodkalium, so erhält man bei der Destillation ein Öl, welches bei erniedrigter Temperatur in schönen Nadeln erstarrt. Dieselben sind bis gegen $+ 12^0$ C fest. Die Analysen lieferten erst dann genaue Resultate, als man zu fraktionierter Kristallisation schritt und das am leichtesten Schmelzbare entfernte. Der Rest, der Analyse unterworfen, ergab die Zahlen:

I. 0,2536 g Substanz gaben 0,0660 $H_2\Theta$ und 0,2313 $\Theta\Theta_2$, entsprechend 2,87 Proz. H und 24,88 Proz. C.

II. 0,4372 g Substanz gaben 0,1118 $H_2\Theta$ und 0,3942 $\Theta\Theta_2$, entsprechend 2,83 Proz. H und 24,59 Proz. C.

III. 0,2172 g Substanz gaben 0,2579 AgJ, entsprechend 64,18 Proz. J.

Die Formel: $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_2J\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$ erfordert:

		Gefunden		
		I	II	III
C	24,49	24,88	24,59	—
H	2,55	2,87	2,83	—
J	64,79	—	—	64,18
O	8,16	—	—	—

Sehr wahrscheinlich sind die übrigen, den obigen des Äthyläthers analogen Derivate leicht darstellbar; ihre Untersuchung mußte vorläufig aus Mangel an Zeit unterbleiben.

Bei Wiederaufnahme der Untersuchung wird auch die Frage zu entscheiden sein, ob die Niederschläge, welche die Propargyläther mit Kupferchlorür-Ammoniak geben, als kupferhaltige Äther zu betrachten seien.

Auch vom Acetylen, hoffte ich, würden diese Verbindungen dargestellt werden können. Die Untersuchungen, welche Herr Dr. Berend infolgedessen aufnahm, haben aber bisher nur zu anderen, höchst merkwürdigen Resultaten geführt.

Die Propargyläther und der gleichzeitig von Reboul entdeckte Äther $\left.\begin{matrix}\Theta_5 H_7\\ \Theta_2 H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ haben eine Reihe wasserstoffärmerer organischer Verbindungen kennen gelehrt, in welchen, vermöge der bisher angenommenen Basicität des Kohlenstoffs, ein fünfatomiges Radikal befindlich ist. Dasselbe ist bisher nur ein Wasserstoffatom vertretend gefunden worden; man muß jedoch erwarten, es auch an die Stelle von dreien oder fünf Atomen treten zu sehen. Vielleicht sind bei dieser zu erwartenden größeren Reihe von Basicitätsveränderungen gerade diese Körper geeignet, eine Frage der neueren organischen Chemie, was nämlich den Wechsel der Atomigkeit eines Komplexes bedinge, lösen zu helfen.

Nach den Untersuchungen des Herrn Dr. Liebermann verhält sich das Allylen wie ein Homologes des Acetylens. Die Konstitution des Acetylens ist noch nicht ganz aufgeklärt, da verschiedene Forscher gefunden haben, daß dasselbe sich gegen Brom nicht immer ganz gleich verhält und bald 2, bald 4 At. Brom aufnimmt, so daß man die beiden Kohlenstoffatome bald in engerer, bald in lockerer Verbindung oder vielleicht auch ringförmig geschlossen annehmen muß. Welche Ansicht man hierüber auch haben mag, so kann man doch das Homologe des Acetylens immer in die Gruppe CH_3, das Methyl, und in die Acetylengruppe C_2H spalten. Diese letztere Gruppe enthält ein Wasserstoffatom, welches durch Silber, Brom oder Jod vertretbar ist, und welches noch alle Eigenschaften des Acetylenwasserstoffs besitzen muß. Da nun Berend gezeigt hat, daß das Acetylen gar nicht oder vielleicht nur sehr schwierig Austausch gegen kompliziertere Gruppen wie HO oder NH_2 zeigt, so kann es auch nicht wundernehmen, daß das vom Allylensilber abgeleitete Jodid keinen Äther liefert. Andererseits muß man annehmen, daß sich von dem Tribromallyl ein Bromür C_3H_3Br ableitet, in welchem das Brom im Methyl befindlich ist und demnach leicht den Austausch gegen HO zeigt, während der unangetastet gebliebene Acetylenwasserstoff noch imstande ist, gegen Silber ausgetauscht zu werden. Wenn es dennoch gelänge, die Gruppe HO auch an die

Stelle des Silberwasserstoffs zu bringen, so würde man zwei isomere Äther erhalten von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_3H_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$, die in derselben Beziehung zueinander ständen, wie die Kresylsäure zum Benzylalkohol.

Baeyer.

---

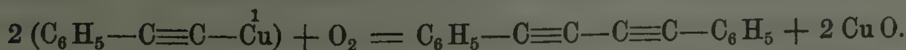
176. Über Polyacetylenverbindungen.

Erste Mitteilung.

(München; Ber. 18, 674 [1885].)

Wenn man sich die Aufgabe stellt, Verbindungen zu erzeugen, welche Ketten von reinen Kohlenstoffatomen enthalten, kann man von den entsprechenden Wasserstoffverbindungen ausgehen und diesen den Wasserstoff durch geeignete Mittel zu entziehen suchen. So hat z. B. Bandrowski[1]) aus der Dibrombernsteinsäure durch Behandlung mit alkoholischem Kali Acetylendicarbonsäure dargestellt. Versucht man indessen auf diesem Wege weiter zu gehen, so stößt man auf nicht zu beseitigende Schwierigkeiten, welche teils durch die Festigkeitsverhältnisse, teils durch die Unbeständigkeit der kohlenstoffreichen Produkte bedingt sind. Das einfachste Verfahren zur Darstellung der Diacetylendicarbonsäure wäre z. B. die Behandlung der Chlormuconsäure mit alkoholischem Kali, welche durch Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure der Analogie nach zu der genannten Säure führen müßte. Aber schon Limpricht[2]) hat gezeigt, daß zur Herausnahme des Chlors eine Temperatur von 170 bis 200° notwendig ist, bei der die Substanz unter Bildung von Oxalsäure und Essigsäure völlig zerstört wird. Es ist dies übrigens auch leicht erklärlich, da eine hundertfältige Erfahrung gelehrt hat, daß die Halogenatome im Inneren längerer Ketten und fern von mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen außerordentlich schwer in Form von Salzsäure abspaltbar sind.

Dagegen besitzen wir in der von Glaser[3]) entdeckten Methode der Oxydation von Acetylenkupferverbindungen ein geeignetes Mittel, um längere Ketten von Kohlenstoffatomen herzustellen. Glaser hat bekanntlich gefunden, daß bei der Einwirkung von Luft auf ein Gemisch von Phenylacetylenkupfer mit alkoholischem Ammoniak Diphenyldiacetylen entsteht, indem die durch die Wegnahme des Kupfers frei werdenden Kohlenstoffaffinitäten sich miteinander verbinden:



$$2\,(C_6H_5—C{\equiv}C—\overset{1}{Cu}) + O_2 = C_6H_5—C{\equiv}C—C{\equiv}C—C_6H_5 + 2\,CuO.$$

Glasers Methode ist später von mir[4]) verbessert worden und zwar bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die künstliche Darstellung

---

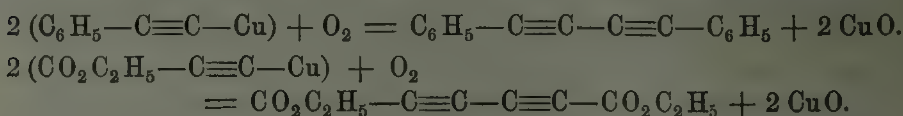
[1]) Ber. 10, 838. — [2]) Lieb. Ann. 165, 260. — [3]) Lieb. Ann. 154, 159. — [4]) Ber. 15, 50.

des Indigos. Dieser Farbstoff mußte nach den gemachten Erfahrungen ein Derivat des Diphenyldiacetylens sein und sich aus der Orthodinitroverbindung dieses Kohlenwasserstoffs synthetisch aufbauen lassen. Ich versuchte daher die genannte Nitroverbindung aus der Kupferverbindung des Orthonitrophenylacetylens nach Glasers Vorgang zu bereiten, gelangte aber erst zu dem erwarteten Resultat, als ich ein anderes Oxydationsmittel, eine alkalische Ferricyankaliumlösung, anwendete, welche viel kräftiger und sicherer wirkt, als die Oxydation in ammoniakalischer Flüssigkeit.

Die Untersuchungen über die Verbindungen des Diacetylens wurden darauf von Landsberg und mir [1]) noch einige Zeit fortgeführt, dann aber wegen anderer Arbeiten fallen gelassen. Bei der Wiederaufnahme derselben stellte ich mir die Aufgabe, zunächst Verbindungen des Diacetylens aus der Fettreihe, und zwar womöglich Säuren darzustellen, indem zu erwarten stand, daß dieselben beweglicher und daher für das Studium geeigneter sein würden, als das etwas ungefüge Diphenyldiacetylen.

Als geeignetes Material dafür erwies sich der Äther der Propargylsäure. Diese Säure, welche nach den trefflichen Untersuchungen Bandrowskis [2]) sehr leicht durch Erhitzen des sauren Kalisalzes der Acetylendicarbonsäure in wässeriger Lösung erhalten werden kann, liefert nämlich eine unbeständige Kupferverbindung, die Kupferverbindung des Äthers besitzt dagegen eine hinreichende Beständigkeit für die Behandlung und wird andererseits von einer alkalischen Ferricyankaliumlösung außerordentlich leicht im gewünschten Sinne zersetzt.

Die Reaktion verläuft im wesentlichen ebenso wie die Oxydation des Phenylacetylenkupfers, nur wird der ursprünglich gebildete Äther der Diacetylendicarbonsäure durch das freie Alkali sofort verseift:



$$2\,(C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}Cu) + O_2 = C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5 + 2\,CuO.$$

$$2\,(CO_2C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}Cu) + O_2 = CO_2C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CO_2C_2H_5 + 2\,CuO.$$

Da man für diese Untersuchungen Dibrombernsteinsäure in Mengen von Kilogrammen darstellen muß, will ich zunächst eine Methode beschreiben, welche sich dafür als geeignet erwiesen hat.

Darstellung der Dibrombernsteinsäure.

Zur Darstellung der Fumarsäure erhitzt man Äpfelsäure in Portionen von $^1/_2$ Kilo in einem emaillierten offenen Topfe ungefähr 40 Stunden im Ölbade auf 140 bis 150°. Die vollständig erstarrte Masse wird in heißem Wasser gelöst, die nach dem Erkalten abgeschiedene Fumar-

[1]) Ber. 15, 57. — [2]) Ber. 15, 2698.

säure abfiltriert, und die Mutterlauge nach dem Eindampfen noch einmal ebenso behandelt. Die Ausbeute beträgt 75 Proz. der angewendeten Äpfelsäure, berechnet 87 Proz.

Die fein zerriebene Fumarsäure wird darauf in Portionen von 58 g mit 80 g Brom und dem gleichen Volum Wasser in $^1/_3$ l Sodawasserflaschen mit Patentverschluß von Dr. Struve und Soltmann in Berlin, Hollmannstraße 25, im Wasserbade möglichst schnell bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzt und $^1/_2$ Stunde bei dieser Temperatur erhalten. Der erwähnte Patentverschluß ist anderen Verschlüssen vorzuziehen, weil er aus einem Porzellanpfropfen besteht, der nur mit einem kleinen Gummiring versehen ist, und daher von Brom so gut wie gar nicht angegriffen wird. Die Addition des Broms verläuft fast quantitativ, beim Öffnen der erkalteten Flaschen zeigt sich ein nur geringer Druck, und die Ausbeute an Dibrombernsteinsäure beträgt nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur der zerriebenen und mit Wasser gewaschenen Kristallmasse 220 Proz. anstatt 238 Proz., doch ist zu bemerken, daß dieselbe stets mit etwa 1 Proz. Fumarsäure verunreinigt ist.

Die weitere Verarbeitung der Dibrombernsteinsäure geschah ganz nach Bandrowskis Vorschrift, doch möchte ich die dabei gemachten Erfahrungen ebenfalls mitteilen, da die Größe der Ausbeute, auf welche es hier sehr ankommt, oft von Kleinigkeiten abhängig ist.

Darstellung der Acetylendicarbonsäure.

Eine wieder erkaltete Lösung von 50 g Dibrombernsteinsäure in möglichst wenig heißem Alkohol wird mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilösung in nicht zu großen Portionen versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt. Die Beendigung der Reaktion wird daran erkannt, daß eine abgegossene Probe der Flüssigkeit beim Erkalten zwar Kristalle absetzt, sich aber nicht milchig trübt. Ist letzteres der Fall, so muß noch so viel alkoholische Kalilösung zugegeben werden, bis die erwähnte Erscheinung nach kurzem Kochen nicht mehr eintritt. Auch soll die Flüssigkeit am Ende der Operation schwach alkalisch reagieren. Der aus Bromkalium und acetylendicarbonsaurem Kali bestehende Niederschlag wird darauf mit Alkohol gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, in möglichst wenig Wasser gelöst, und die filtrierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Eintritt der Tropäolinreaktion versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird das so gut wie vollständig auskristallisierte Kalisalz nach dem Abfiltrieren mit einem großen Überschuß 40 proz. Schwefelsäure zersetzt, und die Flüssigkeit nach dem Abfiltrieren der abgeschiedenen Fumarsäure mit Äther 15- bis 20 mal extrahiert. Die ätherische Lösung wird durch Abdestillieren konzentriert und dann zum freiwilligen Verdunsten hingestellt. Die Ausbeute beträgt 30 Proz. anstatt 40 Proz.

In bezug auf die Darstellung der Propargylsäure habe ich nur zu bemerken, daß, wie auch Bandrowski angibt, beim Erhitzen der Lösung des sauren Kalisalzes stets eine nicht unbeträchtliche Menge Acetylendicarbonsäure unzersetzt bleibt, so daß das Verfahren in diesem Punkte noch der Verbesserung fähig ist. Die Säure kann leicht durch Destillation im Vakuum rein erhalten werden, ich habe indessen bisher es vorgezogen, die rohe Säure zu ätherifizieren und den Äther zu rektifizieren. Zu diesem Zwecke wurde ein mit 5 g Säure, 15 g Alkohol und 12 g konzentrierter Schwefelsäure beschicktes, zugeschmolzenes und mit einem Tuch umwickeltes Glasrohr in siedendes Wasser eingetaucht und 40 Minuten bei dieser Temperatur erhalten. Der auf Wasserzusatz aus dem Röhreninhalt abgeschiedene Propargylsäureäther wurde abgehoben, mit dem ätherischen Extrakt der wässerigen Flüssigkeit vereinigt, mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert. Der Siedepunkt wurde zu 119^0 gefunden. Die Kupferverbindung muß zum Gelingen der Oxydation möglichst fein zerteilt sein. Es zeigte sich zweckmäßig, den Propargylsäureäther in 1000 Tln. Wasser zu suspendieren und dann vorsichtig so viel ammoniakalische Kupferlösung zuzusetzen, bis eine abfiltrierte Probe mit diesem Reagens nicht mehr einen Niederschlag gab, zu kolieren, auszuwaschen und die Verbindung sofort weiter zu verarbeiten. Die Kupferverbindung ist schwach orangegelb, in durchfallendem Lichte rot, in feuchtem Zustande sehr beständig, und konnte nie in kristallisiertem Zustande erhalten werden.

Diacetylendicarbonsäure.

Während die Darstellung dieser Säure im ganz kleinen Maßstabe nicht die geringsten Schwierigkeiten darbietet, ist schon bei Mengen von einigen Decigrammen das Innehalten ganz bestimmter Bedingungen erforderlich.

Die aus je 1 g Äther bereitete Kupferverbindung wird im frisch bereiteten und feuchten Zustande mit 20 g Wasser angerührt und mit einer Lösung von 2 g Kalihydrat in 10 g Wasser versetzt. Man gibt darauf eine mit 0,5 g Kali alkalisch gemachte, kalt gesättigte Lösung von 3 g Ferricyankalium mit einem Male hinzu, rührt rasch um, bis die Masse die rein blaue Farbe des Kupferhydroxyds angenommen hat, was höchstens eine halbe Minute dauert, und gießt nun die Flüssigkeit rasch in überschüssige 20 proz. Schwefelsäure.

Die vom gebildeten Ferrocyankupfer abfiltrierte Flüssigkeit wird zwanzigmal mit reinem Äther extrahiert, und das Extrakt nach dem Filtrieren mit Chlorcalcium getrocknet. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen wird die Säure aus der ätherischen Lösung mittelst konzentrierten, alkoholischen Ammoniaks in Form des Ammoniaksalzes gefällt, und dies nach dem Waschen mit etwas Äther auf Filtrierpapier ausgebreitet, bis aller Äther verdunstet ist. Die Abscheidung der Säure

aus der ätherischen Lösung durch Abfiltrieren oder Verdunstenlassen ist nämlich nicht möglich, weil sie sich in konzentrierter, ätherischer Lösung auch bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter Bildung einer bräunlich gelben, klebrigen Masse zersetzt.

Ferner ist die Säure so lichtempfindlich, daß alle Operationen, von der Abscheidung des Ammoniaksalzes an, unter Ausschluß des direkten Tageslichtes vorgenommen werden müssen.

Das von Äther befreite, weiße Ammoniaksalz wird jetzt in einen Scheidetrichter gebracht, mit der nötigen Menge 20 proz. Schwefelsäure zerlegt, mit etwa bei 60° siedendem Ligroin überschichtet und dann unter kräftigem Schütteln soviel Äther zugefügt, bis sich alle durch die Schwefelsäure in farblosen Nadeln abgeschiedene Säure gelöst hat. Die abgegossene Flüssigkeit wird darauf kurze Zeit mit Chlorcalcium getrocknet und im Wasserbade in einer Schale eingeengt, bis sich Kristalle im Schoße der Flüssigkeit bilden. Man läßt nun bei gewöhnlicher Temperatur kurze Zeit stehen, bis die Menge der ausgeschiedenen Substanz nicht mehr zunimmt, wäscht mit Ligroin, läßt letzteres möglichst schnell verdunsten und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin bei vollständigem Abschluß des Lichtes. Die Säure kristallisiert aus dem Gemisch von Äther und Ligroin in rautenförmigen Tafeln, wird dagegen durch Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes in Form von Nadeln abgeschieden. Sie ist in Äther, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Wasser ziemlich leicht, in Ligroin und Benzol sehr schwer löslich. Am Licht färbt sie sich sofort dunkel rosarot und verwandelt sich darin nach einiger Zeit in eine purpurrote Masse. Im Vakuum getrocknet und vor Licht geschützt, scheint sie dagegen längere Zeit beständig zu sein. Bei 100° färbt sie sich braun und explodiert beim weiteren Erhitzen, etwa gegen 177°, sehr heftig mit Knall und unter Abscheidung einer sehr voluminösen Kohle, meines Wissens das erste Beispiel einer bloß aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden explosiven Verbindung.

Die wässerige Lösung der Säure gibt beim Erwärmen mit ammoniakalischer Kupferlösung einen braunroten Niederschlag, mit Silbernitrat eine weise Trübung, welche beim Erwärmen zunimmt und sich dabei erst gelb und dann immer dunkler braun färbt. Mercuronitrat liefert auch in sehr verdünnter Lösung einen weißen, sehr schwer in Salpetersäure löslichen Niederschlag, der sich beim Erhitzen ebenfalls bräunt, Bleiessig einen weißen, aus schiefen Prismen bestehenden Niederschlag, der sich am Licht schwarz färbt.

Die Verbrennung der Substanz muß von Anfang an im Sauerstoffstrom geschehen, weil sonst, wahrscheinlich wegen Entweichens von unverbranntem Acetylen, stets Verluste an Kohlenstoff und Wasserstoff eintreten. Die folgenden Analysen sind mit gekörntem Kupferoxyd, in welchem die Substanz möglichst gut verteilt war, ausgeführt worden.

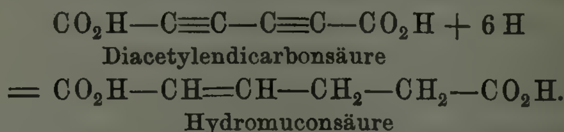
Die Formel $C_6H_2O_4 + H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	
C	46,1	46,0	45,8	Proz.
H	2,5	2,5	2,4	„

Wie man sieht, enthält die Substanz Kristallwasser, welches nicht zu entfernen ist, da man Wärme zur Austreibung desselben nicht anwenden darf. Um nun den Beweis zu führen, daß dieses Wasser nicht etwa mit dem Kohlenstoff der Säure in Verbindung steht, wurde dieselbe mit Natriumamalgam reduziert. Die Diacetylendicarbonsäure muß nämlich hierbei schließlich Adipinsäure, eine sauerstoffhaltige Säure dagegen eine Oxysäure liefern. In der Tat wurde nun auch Adipinsäure erhalten und durch gemäßigtere Reduktion Hydromuconsäure.

Hydromuconsäure.

Natriumamalgam wird mit eiskaltem Wasser übergossen und unter fortwährender Abkühlung das Ammonsalz der Diacetylendicarbonsäure hinzugefügt. Nach 12 stündigem Stehen extrahierte Äther aus der angesäuerten Flüssigkeit eine farblose, in Wasser sehr schwer lösliche Säure, welche in Prismen kristallisiert, bei 195° schmilzt und alle Eigenschaften der Hydromuconsäure[1]) besitzt. Das Silbersalz enthält 60,2 Proz. Silber, für $C_6H_6Ag_2O_4$ berechnet sich 60,3 Proz. Silber. Die Entstehung dieser Säure erklärt sich folgendermaßen:



$$CO_2H{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CO_2H + 6\,H$$
Diacetylendicarbonsäure
$$= CO_2H{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2H.$$
Hydromuconsäure

Es ergibt sich hieraus, daß der Hydromuconsäure die obige Formel und nicht die isomere:



$$CO_2H{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$$

zukommt, welche wahrscheinlich der von Klimenko[2]) durch Behandlung von β-Jodpropionsäure mit Silberoxyd erhaltenen Parakrylsäure zuzuschreiben ist.

Adipinsäure.

Reduziert man Diacetylendicarbonsäure erst in der Kälte und dann noch 10 Stunden bei der Temperatur des Wasserbades mit Natriumamalgam, so entzieht Äther der angesäuerten Flüssigkeit Adipinsäure, vollständig identisch mit der von Wislicenus[3]) aus β-Jodpropionsäure dargestellten Säure, wie eine genaue Vergleichung zeigte. Die Säure kristallisierte aus Äther in federförmig vereinten Nadeln, aus Wasser in

---

[1]) Bode, Lieb. Ann. 132, 99. — [2]) Beilstein, 1. Aufl., I, 362. — [3]) Lieb. Ann. 149, 220.

zu Warzen gruppierten Prismen, schmilzt bei 148 bis 149⁰ und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Analyse des Silbersalzes bestätigte weiter die Identität:

	Berechnet für $C_6H_8Ag_2O_4$	Gefunden
C	20,0	19,9 Proz.
H	2,2	2,2 „
Ag	60,0	60,1 „

Bei der Darstellung der Hydromuconsäure und der Adipinsäure zeigte sich der beachtenswerte Umstand, daß die Diacetylendicarbonsäure durch die Reduktion zum Teil in Propionsäure gespalten wird, und zwar etwa zu $^2/_5$. Die Säure wurde mit Wasserdampf übergetrieben, in das Kalksalz verwandelt und dies nach dem Trocknen im Wasserbade analysiert. Nach Linnemann[1]) ist dies Salz $(C_3H_5O_2)_2Ca + H_2O$ zusammengesetzt, gefunden wurde Ca = 20,0 Proz., berechnet 19,6 Proz.

Der Zusammenhang der Kohlenstoffatome in dem Diacetylen ist also schon so gelockert, daß nascierender Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ihn aufzuheben vermag.

Erhitzt man die wässerige Lösung eines sauren Salzes der Diacetylendicarbonsäure, so entweicht Kohlensäure und die Lösung gibt nach dem Ansäuern an Äther eine kristallisierende Säure ab, welche mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelben, rasch rot werdenden Niederschlag liefert, der ganz wie Acetylenkupfer aussieht, bei der Zersetzung aber einen äußerst charakteristischen Geruch entwickelt. Es ist dies ein durchaus ähnliches Verhalten, wie es Bandrowski bei der Acetylendicarbonsäure konstatiert hat. Die Diacetylendicarbonsäure geht offenbar in die Diacetylenmonocarbonsäure, und diese endlich durch Einwirkung der Kupferverbindung in das freie Diacetylen über. Man sieht hieraus, daß es aller Wahrscheinlichkeit nach gelingen wird, noch längere Ketten von Kohlenstoffatomen aufzubauen, wenn nicht die schon bei den Diacetylenverbindungen zutage tretende leichte Zersetzbarkeit einen Strich durch die Rechnung machen sollte. Im günstigen Falle stehen jedenfalls interessante Resultate zu erwarten, da eine derartige Anhäufung von reinen Kohlenstoffatomen aller Wahrscheinlichkeit nach zu neuen Aufschlüssen über die Natur des freien Kohlenstoffs führen dürfte, von dem wir trotz der unabsehbar großen Zahl von Kohlenstoffverbindungen doch noch so sehr wenig wissen.

Schließlich sage ich Herrn Dr. Homolka für die eifrige und erfolgreiche Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat angedeihen lassen, meinen besten Dank.

[1]) Lieb. Ann. 160, 220.

---

177. Über Polyacetylenverbindungen.

Zweite Mitteilung.

(München; Ber. 18, 2269 [1885].)

In der ersten Abhandlung[1]) über diesen Gegenstand ist die Diacetylendicarbonsäure genauer beschrieben worden, während die Abkömmlinge derselben nur kurz erwähnt werden konnten. In der folgenden Mitteilung soll nun diese Lücke ausgefüllt werden.

Darstellung der Diacetylendicarbonsäure.

Für die Darstellung der Acetylendicarbonsäure hat es sich zunächst zweckmäßig gezeigt, den durch Kochen von Dibrombernsteinsäure mit Kali erhaltenen Niederschlag nicht mit soviel Schwefelsäure zu zersetzen, bis die Tropäolinreaktion eintritt, sondern eine berechnete Menge hinzuzufügen, und zwar auf 100 g Dibrombernsteinsäure 9,5 g Schwefelsäure. Es scheidet sich dabei die ganze Menge der Acetylendicarbonsäure in Form des sauren Kaliumsalzes ab, und man braucht die Mutterlauge nicht mit Äther zu extrahieren. Zur Darstellung der Propargylsäure wird das so erhaltene saure Salz sofort durch Kochen mit Wasser zersetzt, die Säure dann mit Äther ausgezogen und im Vakuum destilliert. Siedepunkt bei 200 mm 102°, bei 50 mm 92°.

Zur Darstellung der Diacetylendicarbonsäure ist es zweckmäßig, statt des Äthers die Propargylsäure selbst zu verwenden. Man stößt dabei zuerst auf die Schwierigkeit, daß die Kupferverbindung der freien Säure sich sofort unter Bildung von Acetylenkupfer zersetzt, die sich indes dadurch beseitigen läßt, daß das Natriumsalz der Kupferverbindung angewendet wird, welches in alkalischer Lösung beständig ist.

Zur Darstellung dieses Salzes werden 2 g Propargylsäure und 10 g Natriumhydroxyd in 100 g Wasser gelöst, die Lösung auf 55° erwärmt und 10 Proz. mehr als die berechnete Menge frisch gefällten Kupferoxydulhydrats zugesetzt. Um letzteres in der entsprechenden Form zu erhalten, gießt man eine Lösung von Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure in überschüssige verdünnte Natronlauge und wäscht den erhaltenen Niederschlag durch Dekantieren aus. Der Gehalt an Kupferoxydulhydrat wird durch Titrieren mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bestimmt. Zu der oben erwähnten Darstellung der Kupferverbindung des Natriumpropargylats braucht man für je 5 Mol. Propargylsäure (350) eine Menge von Kupferoxydulhydrat, die zu ihrer Oxydation in schwefelsaurer Lösung 1 Mol. (158) Kaliumpermanganat verlangt.

Nach Zusatz des Kupferoxydulhydrats schüttelt man kräftig durch, bis die Flüssigkeit infolge der Bildung der Kupferverbindung des

[1]) Ber. 18, 674.

Natriumpropargylats zu einem dicken, gelben Brei erstarrt. Diese Masse wird nach dem Erkalten schnell und unter Abkühlung mit soviel einer konzentrierten wässerigen Ferricyankaliumlösung versetzt, daß eine herausgenommene Probe eine alkalische Lösung von Phenolisatin [1]) violett färbt. Darauf gießt man sofort in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure und filtriert vom ausgeschiedenen Ferrocyankupfer ab. Die im Filtrate enthaltene Diacetylendicarbonsäure wird nach dem in der ersten Mitteilung angegebenen Verfahren abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 60 Proz. der angewendeten Propargylsäure.

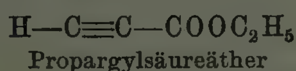
Äthyläther der Diacetylendicarbonsäure.

Leitet man in eine alkoholische Lösung der Diacetylendicarbonsäure unter Abkühlung auf 0° Salzsäuregas ein, so wird die Säure ätherifiziert. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Öl ab, welches einen angenehmen Geruch besitzt und nicht unzersetzt flüchtig ist. Da dasselbe kein Chlor enthält und bei der Verseifung, die außerordentlich leicht stattfindet, wieder Diacetylendicarbonsäure zurückbildet, so liegt hier offenbar der Äthyläther dieser Säure vor. Bemerkenswert ist der Umstand, daß die Diacetylendicarbonsäure dabei nicht wie die Propargylsäure Salzsäure addiert. Ein Nebenversuch zeigte, daß auch die Acetylendicarbonsäure ohne Aufnahme von Salzsäure ätherifiziert werden kann. Der Äthyläther dieser Säure siedet bei einem Druck von 200 mm bei 184°.

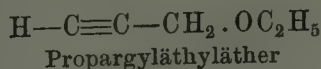
Es scheint hiernach also ein allgemeines Gesetz zu sein, daß die Dicarbonsäuren sich in Alkohol mit Salzsäure nicht vereinigen.

Reduktion des Diacetylendicarbonsäureäthyläthers.

In der ersten Mitteilung ist schon angegeben, daß die Diacetylendicarbonsäure durch Natriumamalgam zu $^3/_5$ in Hydromuconsäure, resp. Adipinsäure übergeführt, zu $^2/_5$ dagegen in Propionsäure gespalten wird. Reduziert man die Säure in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure, so wird nur Adipinsäure gebildet und es treten nur Spuren von Propionsäure auf. Behandelt man dagegen den Äthyläther der Diacetylendicarbonsäure in Alkohol mit Zinkstaub und Salzsäure, so wird derselbe nicht nur gespalten, sondern auch in der Carboxylgruppe reduziert, so daß Propargyläthyläther entsteht, was insofern nicht auffallend ist, als, wie ein Versuch zeigte, Propargylsäureäthyläther durch Zink und Salzsäure in Alkohol sehr leicht zu Propargyläthyläther reduziert wird:



Propargylsäureäther



Propargyläthyläther

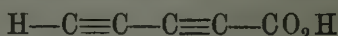
[1]) Vgl. die Abhandlung „Über Kondensationsprodukte des Isatins" von A. Baeyer und M. J. Lazarus, Ber. 18, 2637.

Tetraacetylendicarbonsäure,



$HO_2C—C≡C—C≡C—C≡C—C≡C—CO_2H.$

In der ersten Mitteilung ist schon angegeben, daß beim Erhitzen einer wässerigen Lösung eines sauren Salzes der Diacetylendicarbonsäure Kohlensäure entweicht und eine in Äther lösliche kristallisierende, äußerst lichtempfindliche Säure sich bildet, welche mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen rotgelben, rasch dunkelrot werdenden Niederschlag liefert. Diese Säure, welche nach der weiter unten besprochenen Bildung des Diacetylens unzweifelhaft die Diacetylenmonocarbonsäure



$H—C≡C—C≡C—CO_2H$

darstellt, konnte wegen der hohen Temperatur und namentlich wegen des vielen Lichtes der Sommermonate nicht analysenrein erhalten werden; dagegen gelang es, durch weitere Kondensation eine Säure darzustellen, welche ohne Zweifel die Tetraacetylendicarbonsäure ist.

Zur Darstellung dieser Säure wird die wässerige Lösung des sauren Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Kohlensäureentwickelung aufhört und neutrale Reaktion eintritt. Zur Überführung des nun in der Lösung enthaltenen Natriumsalzes in das Alkalisalz der Kupferverbindung wurde wie oben bei der Propargylsäure verfahren, nur wurde bis auf 80 bis 90° erwärmt. Die Flüssigkeit, in der ein dunkel braunroter Niederschlag verteilt ist, wird nun in der oben angegebenen Weise mit Ferricyankaliumlösung versetzt, hierauf angesäuert und filtriert. Aus dem Filtrat extrahiert Äther eine Säure, welche beim Verdunsten in kleinen Mengen in schönen Nadeln kristallisiert, welche außerordentlich explosiv sind und am Licht nicht wie die Diacetylendicarbonsäure rot, sondern in wenigen Minuten schwarz werden. Beim Verdunsten größerer Mengen erhält man die Säure sofort als schwarze, beim Erhitzen explodierende Masse. Entzieht man die Säure der ätherischen Lösung mit Soda, so wird sie aus dieser Lösung durch Säuren in prachtvollen, farblosen Nadeln gefällt, die jedoch schon beim Abfiltrieren, selbst bei Lichtabschluß, schwarz werden. Aus diesem Grunde konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden; doch hoffe ich, dieselbe im Winter beibringen zu können. Wenn es übrigens auch nicht gelingen sollte, die Säure selbst zu analysieren, so wird man doch durch die Untersuchung der unten zu besprechenden Reduktionsprodukte Aufschluß über die Konstitution derselben erhalten.

Bei der vollständigen Reduktion der Tetraacetylendicarbonsäure müßte Sebacinsäure erhalten werden. In der Tat bildet sich auch bei der Behandlung derselben, zuerst mit Zink und Schwefelsäure, dann mit Natriumamalgam eine sehr schwer lösliche, bei 200° schmelzende Säure, welche durch sehr energische Reduktion mit Natriumamalgam in eine bei 130° schmelzende übergeführt wird, die die Eigenschaften der Sebacinsäure zu besitzen scheint. Bei der geringen Menge von Substanz

konnte indes die Identität beider Säuren nicht vollkommen festgestellt werden.

Diacetylen,  $H—C\equiv C—C\equiv C—H$.

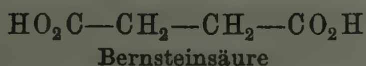
Bei der großen Übereinstimmung zwischen der Acetylendicarbonsäure und der Diacetylendicarbonsäure konnte man erwarten, aus der letzteren in derselben Weise das Diacetylen abscheiden zu können, wie das Acetylen aus der ersteren.

Erhitzt man das saure Kalisalz der Acetylendicarbonsäure mit Wasser, so wird 1 Mol. Kohlensäure abgespalten, nebenbei entweichen geringe Mengen von Acetylen. Behandelt man das saure Natronsalz der Diacetylendicarbonsäure in derselben Weise, so wird ebenfalls Kohlensäure abgespalten, und es entwickelt sich zugleich eine beträchtliche Menge eines eigentümlich riechenden Gases, welches mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen dunkelroten Niederschlag gibt.

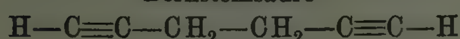
Auch gegen ammoniakalische Kupferchlorürlösung verhält sich die Diacetylendicarbonsäure ebenso wie die Acetylendicarbonsäure; beide geben nämlich beim Erwärmen mit dieser Lösung rote Niederschläge, was jedoch bei der letzteren erst in der Siedehitze der Fall ist, während es bei der Diacetylendicarbonsäure schon bei 30° erfolgt.

Zur Darstellung des Diacetylens stellt man sich auf diese Weise aus dem Ammoniumsalze der Diacetylendicarbonsäure die Kupferverbindung des Diacetylens dar, welche etwas mehr violett ist als die des Acetylens, und erwärmt dieselbe mit einer konzentrierten Lösung von Cyankalium. Dabei entweicht ein Gas, welches, in ammoniakalische Kupferchlorürlösung eingeleitet, wieder die violettrote Kupferverbindung gibt, mit ammoniakalischer Silberlösung aber einen gelben, von dem weißen Acetylensilber durchaus verschiedenen Niederschlag liefert. Dieses Diacetylensilber ist außerordentlich explosiv, und explodiert z. B. schon, wenn man es im feuchten Zustande zwischen den Fingern reibt.

Von dem Diacetylen standen nicht hinreichende Mengen zu Gebote, um zu untersuchen, ob es sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Flüssigkeit kondensieren läßt; doch ist es sowohl durch die Silberverbindung als auch durch den charakteristischen, an Dipropargyl erinnernden Geruch leicht von Acetylen zu unterscheiden. Die Übereinstimmung des Geruches zwischen Diacetylen und Dipropargyl kann übrigens nicht verwundern, wenn man bedenkt, daß beide zueinander in derselben Beziehung stehen wie die Bernsteinsäure zur Oxalsäure:


$HO_2C—CH_2—CH_2—CO_2H$
Bernsteinsäure


$HO_2C—CO_2H$
Oxalsäure


$H—C\equiv C—CH_2—CH_2—C\equiv C—H$
Dipropargyl


$H—C\equiv C—C\equiv C—H$
Diacetylen

Da die Kupfer- und Silberverbindungen der Acetylenderivate sich zur Analyse nicht eignen, so wurden Versuche angestellt, zu diesem

Zwecke taugliche Verbindungsformen aufzufinden. Als solche erwiesen sich die Jodsubstitutionsprodukte.

Jodsubstitutionsprodukte des Acetylens und seiner Derivate.

Berend[1]) hat durch Einwirkung von Jod auf Acetylensilber einen Körper erhalten, dem er die Zusammensetzung $C_4H_2J_4$ zuschrieb. Da die Bedingungen, unter welchen derselbe sich bildet, es viel wahrscheinlicher erscheinen lassen, daß ihm die Formel C_2J_2 zukommt, so wurde zuerst die Einwirkung von Jod auf die Kupferverbindung des Propargylsäureäthers untersucht, wobei sich ergab, daß in der Tat das Kupfer einfach durch Jod ersetzt wird. Eine Revision der Arbeit von Berend zeigte dann auch, daß der von ihm entdeckte Körper nichts anderes ist, als das zweifach gejodete Acetylen, $J—C\equiv C—J$.

1. Jodpropargylsäureäthyläther, $J—C\equiv C—COO.C_2H_5$.

Zu der noch feuchten Kupferverbindung des Propargylsäureäthers fügt man eine Lösung von Jod in Jodkalium hinzu, so lange die Farbe des Jods schnell verschwindet. Der entstandene weiße Niederschlag wird darauf abfiltriert, abgesaugt und durch Pressen zwischen Fließpapier möglichst vom Wasser befreit; nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol wird dann etwa zwanzigmal mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich große, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 68⁰ ab. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $J—C\equiv C—COOC_2H_5$
C	26,7	26,7 Proz.
H	2,4	2,2 „
J	56,19	56,2 „

2. Jodpropargylsäure, $J—C\equiv C—COOH$.

Erwärmt man den Äther mit der berechneten Menge 5 proz. Natronlauge auf 60 bis 80⁰, so verseift er sich sehr leicht unter Bildung der Jodpropargylsäure. Zur Abscheidung derselben extrahiert man nach dem Ansäuern mit Äther. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Säure in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 140⁰. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C_3HO_2J
C	18,5	18,3 Proz.
H	0,6	0,5 „
J	64,4	64,8 „

Eine genauere Beschreibung dieser Säure sowie ihrer Derivate wird in einer besonderen Abhandlung folgen.

---

[1]) Lieb. Ann. **135**, 256.

3. Monojodacetylen, J—C≡C—H.

Leitet man durch die wässerige Lösung des Baryumsalzes der Jodpropargylsäure einen Dampfstrom, so gehen mit demselben ölige Tropfen über, welche bei niedriger Temperatur kristallinisch erstarren und einen äußerst unangenehmen, zugleich an das Berendsche Dijodacetylen und an Phosphoroxychlorid erinnernden Geruch besitzen. Wegen der außerordentlich großen Flüchtigkeit und leichten Schmelzbarkeit des Körpers konnte derselbe während des Sommers nicht analysiert werden; doch kann nach seiner Bildung kein Zweifel darüber bestehen, daß er das Monojodacetylen, J—C≡C—H, ist. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht ist der Umstand, daß dieser Körper mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen purpurroten Niederschlag gibt, der sich bei Überschuß der Kupferlösung bald in ein Gemenge von Kupferjodür und Acetylenkupfer verwandelt.

Das Monojodacetylen ist in Wasser ziemlich leicht löslich und scheint außerordentlich giftig zu sein, da mehrere Personen, welche den Dämpfen desselben ausgesetzt waren, erkrankten. Beim Aufbewahren, sowohl im festen Zustande als auch in wässeriger Lösung, verwandelt es sich in einen fast geruchlosen, aus Äther schön kristallisierenden, sublimierbaren Körper vom Schmelzpunkt 171°, der wahrscheinlich das symmetrische Trijodbenzol ist. Eine analoge Polymerisation des Monobromacetylens zu symmetrischem Tribrombenzol beschrieb vor kurzem A. Ssabanejew[1]).

Eine genauere Untersuchung dieses Körpers wird folgen.

4. Dijodacetylen, J—C≡C—J.

Die vorstehenden Resultate ließen es als höchst wahrscheinlich erscheinen, daß die von Berend (loc. cit.) entdeckte Verbindung nichts anderes ist als das Dijodacetylen, J—C≡C—J. Die Analyse ergab dann auch die Richtigkeit dieser Ansicht:

	Gefunden		Berechnet für C_2J_2
C	8,7	—	8,6 Proz.
J	90,77	91,24	91,3 „

Das Dijodacetylen schmilzt im reinen Zustande bei 78° und ist durchaus verschieden von dem bei 73° schmelzenden Acetylendijodid, $C_2H_2J_2$, von Ssabanejew[2]). Während nämlich letzteres nach Plimpton[3]) sehr beständig ist und bei 192° siedet, verändert sich das erstere schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade in sehr kurzer Zeit und zersetzt sich bei schnellerem Erhitzen unter schwacher Verpuffung.

---

[1]) Journal der russischen physik.-chem. Gesellschaft, 1885 (1), 171 bis 177 und im Referat Ber. **18**, 374. — [2]) Lieb. Ann. **178**, 118. — [3]) Journ. chem. soc. **41**, 392.

Setzt man das Dijodacetylen einige Zeit dem Lichte aus, so verwandelt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in dieselbe Substanz, in welche es beim Erhitzen auf dem Wasserbade in kurzer Zeit übergeht. Ob dieser Körper, der in Alkohol schwer löslich ist und bei 184° schmilzt, Hexajodbenzol ist, wie man der Analogie nach vermuten könnte, muß durch den Versuch erst bestimmt werden.

Mit überschüssiger ammoniakalischer Kupferchlorürlösung behandelt, verwandelt sich das Dijodacetylen in ein Gemenge von Kupferjodür und Acetylenkupfer, welches, mit Salzsäure oder Cyankaliumlösung erwärmt, wieder Acetylen liefert. Es ist demnach möglich, vermittelst der Silberverbindung vom Acetylen zum Dijodacetylen und von diesem, wie eben beschrieben, wieder zum Kohlenwasserstoff zurückzugelangen.



Dijoddiacetylen, J—C≡C—C≡C—J.

Nach diesen Resultaten schien es möglich, das Diacetylen ebenfalls in ein Dijoddiacetylen zu verwandeln.

Behandelt man das Diacetylensilber unter Wasser mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, so wird das Jod rasch aufgenommen und man erhält einen schwach gelblichen Niederschlag. Zur Extraktion der gebildeten Substanz wird der Niederschlag abgesaugt und in der oben beim Jodpropargylsäureäther beschriebenen Weise mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt eine farblose, schön kristallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 101°, deren Geruch an Jodoform erinnert.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für C_4J_2
J	84,1	84,1 Proz.
C	15,9	15,8 „

Daß wirklich ein Jodderivat des Diacetylens vorliegt, ergibt sich aus der Überführung in diesen Kohlenwasserstoff; behandelt man den Körper nämlich, wie oben beim Dijodacetylen angegeben, mit Kupferchlorürlösung, so wird das Jod durch Kupfer ersetzt und man erhält beim Erwärmen mit Salzsäure oder Cyankaliumlösung Diacetylen mit allen seinen Eigenschaften.

Beim Erhitzen im Rohr explodiert das Dijoddiacetylen mit großer Heftigkeit unter Verbreitung eines roten, blitzartigen Lichtes, eine Erscheinung, die sehr eigentümlich ist. Bewahrt man es am Lichte auf, so verwandelt es sich in eine braune Masse, welche kristallinisch zu sein scheint und in keinem Lösungsmittel löslich ist. Dieses Polymerisationsprodukt explodiert beim Erhitzen mit heftigem Knall ohne Feuererscheinung, unter Entwickelung von Joddämpfen und Hinterlassung einer geringen Menge von voluminöser Kohle. Die nähere Untersuchung dieses Körpers wird ohne Zweifel von großem Interesse sein.

Zusammenstellung der Resultate:

Derivate des Acetylens.

Monojodacetylen (nicht analysiert), Dijodacetylen, Jodpropargylsäure und Äther derselben.

Derivate des Diacetylens.

Diacetylen nebst Silber und Kupferverbindung (nicht analysiert), Dijoddiacetylen, Diacetylendicarbonsäure, Diacetylenmonocarbonsäure (nicht analysiert).

Derivate des Tetraacetylens.

Existenz der Tetraacetylendicarbonsäure wahrscheinlich gemacht

---

Theoretische Betrachtungen.

Die Explosivität des Acetylens findet darin ihre Erklärung, daß bei dem Übergang des acetylenförmig gebundenen Kohlenstoffs in gewöhnliche Kohle viel Wärme frei wird. Die noch größere Neigung der Polyacetylenverbindungen zum Explodieren wird dadurch leicht begreiflich, und es bleibt daher zum vollständigen Verständnis dieser Tatsache nur die Beantwortung der Frage übrig, weshalb bei dem Übergang des Acetylenkohlenstoffs in gewöhnliche Kohle Wärme frei wird.

Zu diesem Zwecke wird es notwendig sein, die räumlichen Verhältnisse des Kohlenstoffatoms zu besprechen, was bisher nur in wenigen Fällen, wie z. B. beim Le Bel-van't Hoffschen Gesetz, geschehen ist und mannigfachen Widerspruch erregt hat. Indessen hoffe ich, daß der einfache Zusammenhang, welcher sich durch diese räumlichen Betrachtungen zwischen der Explosivität der Acetylenverbindungen und den Gesetzen der Ringschließung herstellen läßt, die Fachgenossen veranlassen wird, die Abneigung gegen derartige Spekulationen zu überwinden und die Notwendigkeit eines weiteren Ausbaues unserer Disziplin nach dieser Richtung hin anzuerkennen.

I. Theorie der Ringschließung und der doppelten Bindung.

Die Ringschließung ist offenbar diejenige Erscheinung, welche am meisten über die räumliche Anordnung der Atome Auskunft geben kann. Wenn eine Kette von 5 und 6 Gliedern sich leicht, eine von weniger oder mehr Gliedern sich schwierig oder auch gar nicht schließen läßt, so müssen dafür offenbar räumliche Gründe vorhanden sein. Eine die räumliche Anordnung berücksichtigende Theorie der Kohlenstoffverbindungen wird daher naturgemäß von der Ringschließung auszugehen haben.

Die bisher aufgestellten allgemeinen Sätze über die Natur des Kohlenstoffatomes lauten folgendermaßen:

I. Das Kohlenstoffatom ist in der Regel vierwertig.

II. Die vier Valenzen sind untereinander gleichwertig. Beweis: es gibt nur ein Monosubstitutionsprodukt des Methans.

III. Die vier Valenzen sind im Raume gleichmäßig verteilt und entsprechen den Ecken eines in eine Kugel eingeschriebenen regelmäßigen Tetraeders.

IV. Die mit den vier Valenzen verbundenen Atome oder Gruppen können nicht ohne weiteres ihre Plätze untereinander austauschen. Beweis: es gibt zwei Tetrasubstitutionsprodukte a b c d des Methans. Le Bel-van't Hoffsches Gesetz.

V. Die Kohlenstoffatome können sich untereinander entweder mit 1, 2 oder 3 Valenzen verbinden.

VI. Diese Verbindungen bilden entweder offene oder ringartig geschlossene Ketten.

Diesen fast allgemein angenommenen Sätzen möchte ich nun noch folgenden anreihen:

VII. Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden, und welche miteinander einen Winkel von 109° 28′ machen.

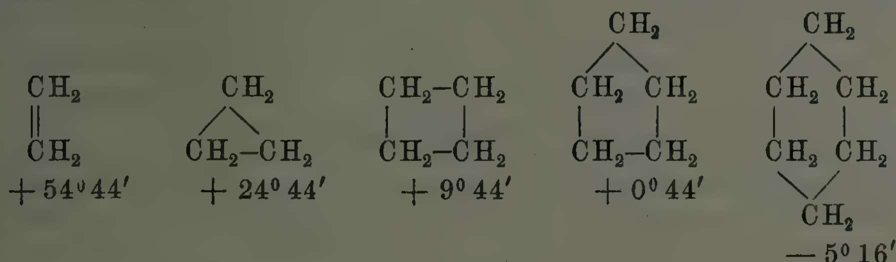
Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.

Eine Vorstellung von der Bedeutung dieses Satzes kann man sich leicht machen, wenn man von dem Kekuléschen Kugelmodell ausgeht und annimmt, daß die Drähte, einer elastischen Feder ähnlich, nach allen Richtungen hin beweglich sind. Verbindet man nun damit die Vorstellung, daß die Richtung der Anziehung immer mit der Richtung der Drähte zusammenfällt, so hat man ein getreues Bild von der im siebenten Satze aufgestellten Hypothese.

Macht man jetzt den Versuch, was übrigens nur bei Anwendung des Modelles deutlich wird, eine größere Anzahl von Kohlenstoffatomen ohne Zwang, d. h. in der Richtung der Tetraederachsen oder der Drähte des Modelles zu verbinden, so erhält man entweder eine Zickzacklinie oder einen aus 5 Atomen bestehenden Ring, was auch ganz selbstverständlich ist, da der Winkel des regelmäßigen Fünfecks 108° nur sehr wenig von dem Winkel 109° 28′ abweicht, den die Achsen der Anziehung miteinander machen. Bei der Herstellung eines größeren oder kleineren Ringes muß man die Drähte verbiegen, d. h. es tritt im Sinne des siebenten Satzes eine Spannung ein.

Wie gut diese Anschauung mit den Tatsachen übereinstimmt, erhellt aus der Betrachtung der aus mehreren Methylengruppen gebildeten Ringe.

Als der einfachste Methylenring erscheint das Äthylen, welches als ein Dimethylen aufgefaßt werden kann. Zur Herstellung der darin vorkommenden doppelten Bindung müssen nach dem siebenten Satze und unter der Voraussetzung, daß beide Achsen eine gleiche Ablenkung erfahren, die letzteren so weit gebogen werden, bis sie parallel sind, d. h. eine jede Achse muß um $^1/_2 : 109^0\,28'$ von ihrer Ruhelage abgelenkt werden. Beim Trimethylen, welches man sich als ein gleichseitiges Dreieck denken kann, beträgt der Winkel, den die Achsen miteinander machen müssen, 60^0, die Ablenkung einer jeden daher $^1/_2\,(109^0\,28'-60^0) = 24^0\,44'$; beim Tetramethylen $^1/_2\,(109^0\,28'-90^0) = 9^0\,44'$; beim Pentamethylen entsprechend dem Winkel des regelmäßigen Fünfecks von 108^0 $^1/_2\,(109^0\,28'-108^0) = 0^0\,44'$; beim Hexamethylen entsprechend dem Winkel des regelmäßigen Sechsecks von 120^0 $^1/_2\,(109^0\,28'-120^0) = -5^0\,16'$, d. h. die Achsen müssen um je 5^0 auseinander gebogen werden. Folgende Zusammenstellung wird diese Verhältnisse am deutlichsten machen:



Das Dimethylen ist in der Tat der lockerste Ring, welcher von Bromwasserstoff, Brom und sogar Jod gesprengt wird, das Trimethylen wird nur durch Bromwasserstoff, aber nicht durch Brom aufgelöst; das Tetramethylen und Hexamethylen endlich sind nicht oder sehr schwer zu sprengen. Das einzige, was man vom Standpunkt der Tatsachen einwerfen könnte, ist der Umstand, daß sechsgliedrige Kohlenstoffringe sehr häufig, fünfgliedrige dagegen bisher nur selten und in komplizierten Verbindungen aufgefunden worden sind. Dieser Einwand hat indessen kein großes Gewicht, weil der sechsgliedrige Ring fast nur in Form der wasserstoffärmeren Verbindung, als Benzol, vorkommt, und es daher trotzdem sehr wohl möglich ist, daß das Pentamethylen sich unter gleichen Bedingungen ein wenig leichter bildet und ein wenig beständiger ist als das Hexamethylen. Von der Hereinziehung des Thiophens, der Lactone usw. in diese Betrachtungen sehe ich absichtlich ab, weil dabei die Gegenwart anderer Elemente zu berücksichtigen ist.

Die in dem Obigen enthaltene Theorie der doppelten Bindung unterscheidet sich, wie ich glaube, dadurch von den bisher aufgestellten Hypothesen, daß sie die doppelte Bindung nicht nur dem Schema nach, sondern auch in mechanischer Beziehung als einen speziellen Fall aus der Gruppe der Methylenringe betrachtet, so daß die mechanischen Eigentümlichkeiten derselben sich auch mehr oder weniger in den ver-

schiedenen Ringen wieder auffinden lassen müssen. Es kann daher die Richtigkeit der Theorie der doppelten Bindung durch das Studium des thermischen Verhaltens der verschiedenen Methylenringe geprüft werden. So müßte z. B. nach den bisherigen Anschauungen die Verbrennungswärme des Hexahydrobenzols doppelt so groß sein als die des Trimethylens, nach dem siebenten Satze dagegen, der in letzterem vorhandenen größeren Spannung entsprechend, beträchtlich kleiner.

II. Theorie der dreifachen Bindung.

Die dreifache Bindung entsteht unter denselben Bedingungen wie die doppelte, man ist daher auch berechtigt, die Eigentümlichkeiten beider auf dieselbe Ursache zurückzuführen, d. h. anzunehmen, daß bei dem Übergange der doppelten Bindung in die dreifache ebenso eine Spannung eintritt, wie bei dem Übergange der einfachen in die doppelte. Die Untersuchungen über die Verbrennungswärme des Acetylens liefern hierfür den Beweis.

Für die Wärmetönungen, welche bei der Sättigung der einzelnen Valenzen der Kohlenstoffatome im Äthan, Äthylen und Acetylen auftreten, hat Thomsen folgende Werte berechnet:

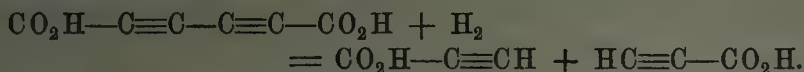
Für die einfache Bindung	+ 14,807 Cal.
Für den Übergang der einfachen in die doppelte	+ 0,234 Cal.
Für den Übergang der doppelten in die dreifache	— 14,339 Cal.

Man sieht hieraus, daß bei dem Übergange der einfachen in die doppelte Bindung eine geringe Vermehrung der Festigkeit stattfindet, während durch den Übergang der doppelten in die dreifache die Festigkeit so abgeschwächt wird, daß zur Lösung der dreifachen Bindung 0,7 Cal. ausreichen. Es stimmt dies im allgemeinen sehr gut mit dem im siebenten Satze ausgesprochenen Prinzip überein. Bei der doppelten Bindung beträgt die Ablenkung zweier Achsen je $54^0 44'$, bei der dreifachen wird dagegen jede um die Ergänzung von $109^0 28'$ zu 180^0, d. h. um $70^0 32'$ gebogen, wenn man die Richtung der drei Affinitätsachsen im Acetylen als parallel annimmt. Es muß daher auch die Spannung im Acetylen sehr viel beträchtlicher sein als im Äthylen.

Die schwarze Kohle entspricht offenbar einer möglichst stabilen Anordnung der Kohlenstoffatome, d. h. es werden nach dem siebenten Satz in ihr möglichst viel einfache Bindungen und möglichst wenig Ablenkungen der Affinitätsachsen vorkommen. Bei dem Übergange des Acetylenkohlenstoffs in gewöhnliche Kohle wird daher die in ersterem in Form von Spannung enthaltene Kraft frei werden und entweder als Wärme oder als Bewegung in die Erscheinung treten. Dadurch erklärt sich die heftige Explosion der Polyacetylenverbindungen.

Ein Umstand darf indessen nicht unerwähnt bleiben, der sowohl mit den Thomsenschen Berechnungen als auch mit dem siebenten

Satze in Widerspruch zu stehen scheint, das ist die leichte Sprengung der Diacetylendicarbonsäure durch Reduktionsmittel unter Bildung von Propargylsäure:



$$CO_2H—C≡C—C≡C—CO_2H + H_2$$
$$= CO_2H—C≡CH + HC≡C—CO_2H.$$

Der Wasserstoff wirft sich hier, wie man sieht, gerade auf die einfache Bindung und läßt die dreifache intakt, während nach der Thomsenschen Theorie die einfache zur Lösung etwa 14 Cal. und die dreifache nur 0,7 Cal. gebraucht. Dieser scheinbare Widerspruch bleibt noch aufzuklären.

Zum Schlusse möchte ich noch einmal hervorheben, daß ich diesen theoretischen Betrachtungen durchaus nicht den Wert einer abgeschlossenen und durch die Erfahrung bestätigten Theorie beilege. Meine Absicht bei der Veröffentlichung derselben geht nur dahin, die Gedanken, welche sich mir bei dem Studium der ringförmigen Gebilde und der Acetylenverbindungen aufgedrängt haben, einem weiteren Kreise zu einer möglichst vielseitigen Prüfung vorzulegen.

Herrn Dr. Homolka, welcher mich bei dem experimentellen Teil dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

---

178. Benno Homolka und Friedrich Stolz: Über die Jodpropargylsäure.

(München; Ber. 18, 2282 [1885].)

Auf Veranlassung des Herrn Professor v. Baeyer haben wir die von demselben entdeckte und in der vorhergehenden Abhandlung[1]) kurz beschriebene Jodpropargylsäure einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

I. Jodpropargylsäure.

Dieselbe wurde nach der von Baeyer angegebenen Methode durch Verseifen des Äthers mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd dargestellt. Eine andere Darstellung der Jodpropargylsäure besteht darin, daß man eine Lösung von Jod in Jodkalium auf die Kupferverbindung des propargylsauren Calciums oder Baryums einwirken läßt; doch ist dieselbe der obigen nicht vorzuziehen, da viel Propargylsäure unverändert bleibt.

---

[1]) Adolf Baeyer: Über Polyacetylenverbindungen; zweite Mitteilung.

Die Jodpropargylsäure kristallisiert aus Äther in kleinen Prismen, aus heißem Wasser in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Die Alkali- und Erdalkalisalze geben, mit Wasser erwärmt, Monojodacetylen, J—C≡C—H.

Salze der Jodpropargylsäure.

1. Jodpropargylsaures Kalium, $J—C≡C—CO_2K$.

Man erhält dasselbe, wenn man eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Kali neutralisiert und hierauf das zwanzigfache Volumen trockenen Äthers hinzufügt. Das Salz scheidet sich sofort in Gestalt kleiner, glänzender Nadeln ab, welche auf einem mit trockenem Äther befeuchteten Filter gesammelt, mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Dasselbe ist außerordentlich hygroskopisch.

	Gefunden	Berechnet
K	17,2	16,6 Proz.

2. Jodpropargylsaures Baryum, $(J—C≡C—CO_2)_2Ba$.

Jodpropargylsäure wird in Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt und die filtrierte Lösung im Vakuum eingedampft. Man erhält so das Salz als amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse.

	Gefunden	Berechnet
Ba	25,99	25,91 Proz.

3. Jodpropargylsaures Kupfer, $(J—C≡C—CO_2)_2Cu$.

Wird erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem Kupferhydroxyd in einer wässerigen Lösung von Jodpropargylsäure und Eindampfen im Vakuum.

	Gefunden	Berechnet
Cu	13,82	13,96 Proz.

4. Jodpropargylsaures Silber, $J—C≡C—CO_2Ag$.

Salpetersaures Silber fällt aus einer wässerigen Lösung von jodpropargylsaurem Kalium einen schweren, weißen Niederschlag von jodpropargylsaurem Silber. Mit Wasser gelinde erwärmt, zersetzt sich dieses Salz unter Abscheidung von Jodsilber. Zum Zwecke der Analyse wurde es im Vakuum getrocknet, mit Salpetersäure im Rohr auf 200° erhitzt und das gebildete Jodsilber gewogen.

	Gefunden	Berechnet
Ag J	76,9	77,5 Proz.

Versuche, die Jodpropargylsäure aus der Kupferverbindung des propargylsauren Kaliums darzustellen, ergaben das bemerkenswerte Resultat, daß bei der Einwirkung von Jod in Jodkalium auf diese Verbindung nicht Jodpropargylsäure, sondern ein indifferenter Körper entsteht, der sich durch die Analyse als Tetrajodäthylen, $J_2C{=}CJ_2$, zu erkennen gab.

	Gefunden	Berechnet
J	95,3	95,4 Proz.

Der Körper kristallisiert aus Äther in Prismen, die unscharf gegen 165⁰ unter Zersetzung schmelzen.

Dieselbe Verbindung erhält man, neben kleinen Mengen von Dijodacetylen, $J{-}C{\equiv}C{-}J$, durch Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium auf Acetylenkupfer.

	Gefunden	Berechnet für C_2J_4
J	95,28	95,4 Proz.

II. Substituierte Acrylsäuren.

Durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren und der freien Halogene an Jodpropargylsäure gelangt man zu einer Reihe substituierter Acrylsäuren, die im nachfolgenden beschrieben werden.

Bromjodacrylsäure, $C_3JBrH_2O_2$.

Jodpropargylsäure löst sich leicht in kalter, rauchender Bromwasserstoffsäure, worauf sich in kurzer Zeit die Flüssigkeit mit schönen, farblosen Nadeln der Bromjodacrylsäure erfüllt. Dieselben werden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkristallisiert. Man erhält so die Säure in Gestalt schön ausgebildeter, farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 96⁰, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther.

Eine Halogenbestimmung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3JBrH_2O_2$
J + Br	74,79	74,72 Proz.
AgJ + AgBr	152,86	152,70 "

Die Säure ist identisch mit der von Hill[1]) aus Brompropargylsäure und Jodwasserstoff dargestellten, bei 110⁰ schmelzenden Bromjodacrylsäure.

β-Dijodacrylsäure, $J_2C{=}CH{-}CO_2H$.

Die Anlagerung von Jodwasserstoff an die Jodpropargylsäure erfolgt in derselben Weise wie die von Bromwasserstoff, wenn man die

[1]) Americ. chem. journ. 3, 175 u. Ber. 12, 660.

Säure in rauchender, wässeriger Jodwasserstoffsäure auflöst. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene Produkt wird aus siedendem Wasser umkristallisiert und stellt so schwach gelblich gefärbte, schön ausgebildete Prismen vom Schmelzpunkt 133° dar, kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heißem, leicht in Alkohol und Äther. Eine Jodbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_3H_2J_2O_2$	Gefunden
J	78,39	77,80 Proz.

$\alpha\beta$-Dijodacrylsäure, $HCJ{=}CJ{-}CO_2H$.

Dieselbe entsteht durch Anlagerung von Jod an Propargylsäure. Zur Darstellung kocht man eine ätherische Lösung von Propargylsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod, verdunstet hierauf den Äther, entfärbt das erhaltene Produkt mit schwefliger Säure und kristallisiert aus heißem Wasser um. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich die Säure zuerst als Öl ab, welches bald zu prachtvollen Prismen erstarrt; aus der Mutterlauge kristallisiert dann der Rest der Säure in centimeterlangen Nadeln.

Die $\alpha\beta$-Dijodacrylsäure schmilzt bei 106°, ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig (Unterschied von der β-Dijodacrylsäure).

Eine Jodbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
J	78,30	78,39 Proz.

Dibromjodacrylsäure, $JBrC{=}CBr{-}CO_2H$.

Eine Lösung von Jodpropargylsäure in Chloroform wird unter Abkühlung mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, solange noch die Farbe des Broms verschwindet. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Substanz wird aus heißem Wasser umkristallisiert und stellt dann prachtvolle, seidenglänzende, mehr als centimeterlange Nadeln vom Schmelzpunkt 147° dar, wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3JBr_2HO_2$
AgJ + AgBr	171,5	171,6 Proz.

Mabery und Lloyd[1]) erhielten durch Einwirkung von Bromjod auf Brompropargylsäure eine Dibromjodacrylsäure, für welche sie den Schmelzpunkt 139 bis 140° angeben. Ob diese nun identisch ist mit der soeben von uns beschriebenen, und ob die geringe Verschiedenheit

[1]) Americ. chem. journ. 4, 92.

der Schmelzpunkte nur durch Verunreinigung der einen oder anderen bedingt ist, läßt sich vorderhand nicht entscheiden.

Ein Versuch, die Dibromjodacrylsäure durch Addition von Brom an Jodpropargylsäure in wässeriger Lösung zu erhalten, führte zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß hierbei unter Kohlensäureabspaltung Dibromjodäthylen, $JBrC{=}CBrH$, gebildet wird.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Jodpropargylsäure mit Bromwasser (oder besser mit einer Lösung von Brom in wässeriger Bromkaliumlösung), so verschwindet die Farbe des Broms sofort, während lebhafte Kohlensäureentwickelung stattfindet und sich ein weißer, kristallinischer Niederschlag abscheidet. Der letztere wird nach beendeter Reaktion mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zuerst, behufs Entfernung des überschüssigen Broms, mit schwefliger Säure, dann mit Sodalösung und endlich mit Wasser geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt das Dibromjodäthylen in Form kleiner, gelblicher Prismen vom Schmelzpunkt 66°. Eine Halogenbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für C_2HBr_2J
AgBr + AgJ	180,9	180,0 Proz.

Trijodacrylsäure, $J_2C{=}CJCO_2H$.

Jodpropargylsäure wird in ätherischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod zwei Stunden am Rückflußkühler erwärmt, die Lösung hierauf mit schwefliger Säure von überschüssigem Jod befreit und verdunstet. Die ausgeschiedene Trijodacrylsäure wird darauf aus siedendem Wasser umkristallisiert. Sie stellt so große, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 207° dar, die sich am Lichte schwach rot färben. Die Säure ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Äther und Alkohol. Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3J_3O_2H$
J	84,22	84,66 Proz.

Dijodbromacrylsäure, $C_3J_2BrHO_2$, $CJ_2{=}CBr{-}CO_2H$.

Eine ätherische Lösung von Jodpropargylsäure wird mit der berechneten Menge Bromjod einige Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Das nach dem Verdunsten des Äthers erhaltene Produkt wird mittelst schwefliger Säure vom überschüssigen Bromjod befreit und aus heißem Wasser umkristallisiert. Man erhält so die Dijodbromacrylsäure in Form farbloser, glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 182°. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

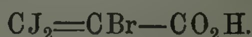
	Gefunden	Berechnet
AgBr + AgJ	163,8	163,2 Proz.
Br + J	83,1	82,8 „

Mabery und Lloyd[1]) erhielten durch Anlagerung von Jod an Brompropargylsäure eine Dijodbromacrylsäure vom Schmelzpunkt 160°, also verschieden von der soeben beschriebenen, aus Jodpropargylsäure und Bromjod erhaltenen Dijodbromacrylsäure. Da nun der ersteren, nach ihrer Entstehungsweise, die Formel



$$CBrJ{=}CJ{-}CO_2H$$

zukommen muß, so ergibt sich für die letztere die schon oben angeführte Konstitution



$$CJ_2{=}CBr{-}CO_2H.$$

---

[1]) Americ. chem. journ. 3, 124.

XIII.

ÜBER PEROXYDE.

246. Mit Victor Villiger: Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone.

Erste vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 32, 3625 [1899].)

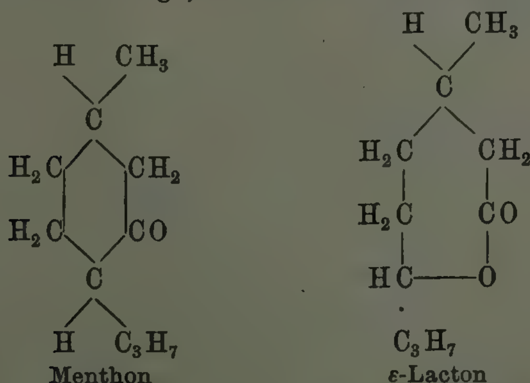
H. Caro[1]) hat im vergangenen Jahre gefunden, daß die Salze der Überschwefelsäure durch Zusammenbringen mit konzentrierter Schwefelsäure eine ihrer Natur nach noch unbekannte Veränderung erleiden, indem die nachher mit Wasser verdünnte Lösung Anilin glatt zu Nitrosobenzol oxydiert. Bamberger und Tschirner[2]) gelang es darauf, die Oxydation des Anilins noch weiter zu mäßigen und bei der Bildung des Phenylhydroxylamins festzuhalten.

Mit Versuchen über die Sprengung der ringförmigen Ketone in der Terpengruppe beschäftigt, wurden wir auf diese Beobachtungen aufmerksam und fanden, daß das Carosche Reagens ein ebenso spezifisch auf Ketone wirkendes Mittel ist, welches gestattet, eine Reihe von bisher unausführbaren Aufgaben spielend leicht zu lösen.

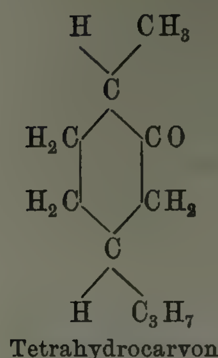
Im folgenden veröffentlichen wir die ersten Resultate dieser Untersuchung mit freundlicher Erlaubnis des Herrn Caro und hoffen in kürzester Zeit die noch vorhandenen Lücken ausfüllen zu können.

Das Carosche Reagens ist ein Oxydationsmittel, welches in der Art seiner Wirkung dem Hydroxylamin ähnlich ist. So wird Äthylalkohol davon nicht merklich angegriffen, während die meisten Ketone oxydiert werden. Diese Ähnlichkeit geht jedoch noch weiter, indem die Oxydationsprodukte vieler Ketone eine Konstitution besitzen, die der von Beckmann entdeckten Umlagerung der Oxime entspricht.

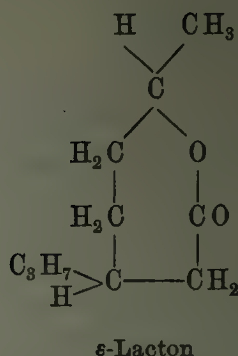
So werden Menthon und Tetrahydrocarvon von dem Reagens glatt in die zugehörigen ε-Lactone übergeführt, von denen das erste in der vorhergehenden Abhandlung[3]) beschrieben worden ist.



[1]) Zeitschr. f. angewandte Chem. 1898, 845. — [2]) Ber. 32, 1676. — [3]) Ber. 32, 3619 (Band II, S. 559 dieser Sammlung).

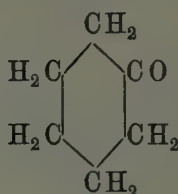


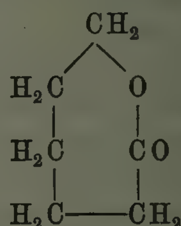
Tetrahydrocarvon



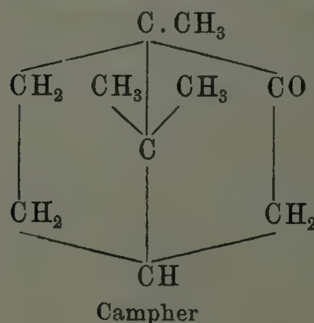
ε-Lacton

Ebenso verhält sich nach einer vorläufigen Orientierung das Ketocyklohexan:

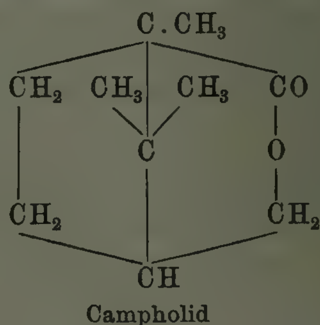




Ferner auch der Campher, welcher das von Haller[1]) durch Reduktion des Camphersäureanhydrids erhaltene Phtalid der Camphersäure — das Campholid — in reichlicher Menge liefert.



Campher



Campholid

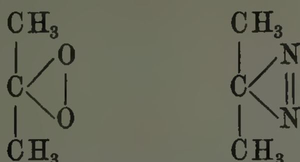
Neben dem Campholid entsteht bei dieser Reaktion ein sauerstoffreicheres, schön kristallisiertes Lacton von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$, das noch unbekannt zu sein scheint und noch nicht näher untersucht ist.

Um Aufschluß über die Natur des Vorganges zu erhalten, welcher vom Keton zum Lacton führt, haben wir Aceton mit dem Reagens behandelt. Es bildet sich dabei augenblicklich ein schön kristallisiertes, sehr flüchtiges Oxydationsprodukt, welches bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung wie das Acetonsuperoxyd von Wolffenstein[2]) zeigte und auch ähnliche Eigenschaften besitzt, sich davon aber durch einen

---

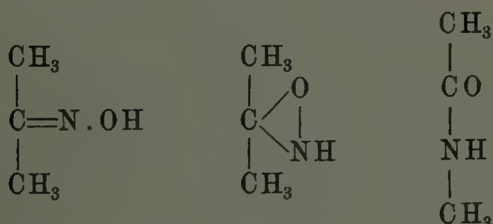
[1]) Ber. 29, R. 221. — [2]) Ber. 28, 2265.

um mehr als 30° höheren Schmelzpunkt unterscheidet. Die Molekulargewichtsbestimmung wird zeigen, ob man es hier mit einem polymeren oder stereoisomeren Körper zu tun hat; die Explosivität und die chemische Indifferenz der Substanz lassen keinen Zweifel aufkommen, daß dieselbe ebenso wie der Wolffensteinsche Körper ein Polymeres des einfachen Acetonsuperoxyds ist. Obgleich dieses einfache Acetonsuperoxyd, welches wahrscheinlich zu dem Polymeren in demselben Verhältnis steht, wie Aldehyd zu Paraldehyd oder Metaldehyd, bisher nicht isoliert werden konnte, so wird man wohl kaum fehl gehen, wenn man ihm eine den aliphatischen Diazoverbindungen entsprechende Konstitution zuschreibt:

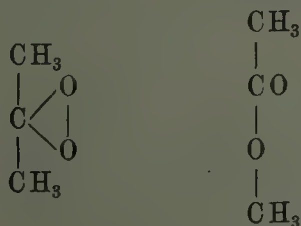


Ebenso ist es auch sehr wahrscheinlich, daß, wie der Bildung des polymeren Acetonsuperoxyds die eines einfachen vorhergehen dürfte, so auch die ringförmigen Ketone in erster Linie in Superoxyde verwandelt werden, die sich aus irgend einem unbekannten Grunde nicht in eine polymere Modifikation, sondern in Lactone umlagern. Diese allerdings nur hypothetische Umlagerung entspricht ganz der Beckmannschen Umlagerung der Oxime, wenn man annimmt, daß derselben die Verwandlung in die isomere, dem Superoxyd entsprechende Form vorangeht:

Beckmannsche Umlagerung.



Umlagerung des hypothetischen Superoxyds.



Hoffentlich werden sich diese Fragen durch die schon begonnene Untersuchung des Verhaltens kohlenstoffreicherer Ketone mit offener

Kette beantworten lassen. Ebenso haben wir auch die uns zugänglichen ringförmigen Ketone, wie Suberon usw., in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und werden demnächst über die erzielten Resultate berichten.

Experimentelles.

Das Reagens.

Das Carosche Reagens wurde durch Zusammenreiben von konzentrierter oder mit einem Mol.-Gew. Wasser verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpersulfat dargestellt. Es kam in drei Formen zur Anwendung:

1. Trockenes Reagens. 11 g konzentrierter Schwefelsäure wurden in einer Reibschale mit 10 g Kaliumpersulfat verrieben, nach 10 Minuten langem Stehen 30 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzugegeben und nochmals so lange verrieben, bis ein ganz trockenes Pulver entstanden war. In dieser Form ist das Reagens bei Abschluß von Feuchtigkeit haltbar und für die meisten Zwecke am brauchbarsten.

2. Flüssiges Reagens wird erhalten durch Zusammenreiben von Kaliumpersulfat mit dem dreifachen Gewicht konzentrierter, mit einem Mol.-Gew. Wasser versetzter Schwefelsäure. Es eignet sich dies am besten zur Oxydation des Camphers.

3. Verdünntes Reagens. 11 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 g Kaliumpersulfat werden verrieben und mit Eis auf 50 ccm gebracht.

Menthon.

Trockenes, aus 38 g Persulfat dargestelltes Reagens wurde in einem Erlenmeyer-Kolben mit Eiswasser gekühlt und allmählich unter Umrühren 15 g Menthon hinzugesetzt mit der Vorsicht, daß die Temperatur nie über 20° stieg. Nach 24 stündigem Stehen wurde die bräunliche Masse mit Wasser versetzt, einige Male ausgeäthert und die Ätherlösung erst mit Bicarbonat, dann mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalilöslichen, braunen Substanzen wurden nicht näher untersucht, dagegen die im Äther zurückgebliebenen 9 g der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 15 mm Druck gingen über:

I.	bei 95 bis 120°	2,8 g
II.	„ 120 „ 137°	1,6 „
III.	„ 137 „ 140°	4,3 „

ein Rückstand blieb nicht. Die erste Fraktion bestand aus unangegriffenem Menthon, die zweite erstarrte in der Kälte teilweise, die dritte vollkommen. Die Kristalle wurden auf Ton von etwas anhaftendem Öl befreit und zeigten dann nach dem Umkristallisieren aus Holzgeist den Schmelzpunkt des von Seuffert[1]) beschriebenen ε-Lactons 46 bis 48°

---

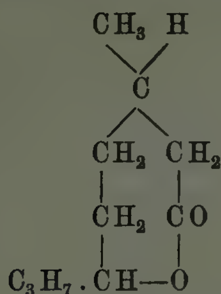
[1]) Ber. 32, 3622.

(**Seuffert** 46 bis 47°). Die Analyse führte ebenfalls zu stimmenden Zahlen:

0,1869 g Substanz: 0,4829 g CO_2, 0,1781 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70,59, H 10,59.
Gef. „ 70,47, „ 10,59.

Der Körper ist also identisch mit dem hochschmelzenden ε-Lacton, welches bei der Destillation der 2,6-Dimethyloctan-3-olsäure gewonnen wird, und besitzt die Formel:



Dies wurde weiter noch bestätigt durch die Umwandlung des Lactons in die Alkohol- und die Ketonsäure. Die Alkoholsäure kristallisiert aus heißem Wasser in langen Blättern vom Schmelzpunkt 65 bis 66° (**Seuffert** 65°). Von den Salzen kristallisierten das Silber-, Kupfer-, Zink- und Bleisalz. Die daraus erhaltene Ketonsäure ist flüssig und gab ein Oxim, das nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 100 bis 102° zeigte, **Baeyer** und **Oehler** fanden den Schmelzpunkt 103°.

Tetrahydrocarvon.

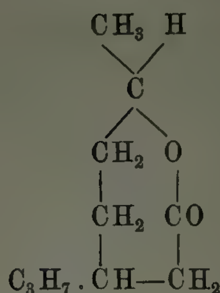
Das aus 50 g Persulfat dargestellte trockene Reagens wurde in der eben beschriebenen Weise mit 20 g Tetrahydrocarvon behandelt und die Masse genau ebenso weiter verarbeitet. Es wurden 15 g von einem alkaliunlöslichen Öl erhalten, das bei 21 mm Druck der fraktionierten Destillation unterworfen wurde.

I.	113	bis	135°	2,9 g
II.	135	„	155,5°	3,2 „
III.	155,5	„	156°	6,8 „
IV.	156	„	158°	0,9 „

Kein Rückstand.

Die erste Fraktion war stark tetrahydrocarvonhaltig. Die dritte bestand aus beinahe reinem Lacton und löste sich beim Kochen mit Natronlauge vollständig auf, sie erstarrte aber nicht im Kältegemisch.

Die Analyse der dritten Fraktion führte zu der Formel des ε-Lactons der 5-Isopropylheptan-2-olsäure:



welches noch unbekannt ist.

0,1828 g Substanz: 0,4689 g CO_2, 0,1753 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70,59, H 10,59.
Gef. „ 69,96, „ 10,66.

Durch Verseifung geht das Lacton in eine unkristallisierbare Alkoholsäure über, deren Silbersalz in Wasser leicht lösliche Nädelchen bildet. Durch Behandlung mit der Beckmannschen Mischung geht sie in die Ketonsäure über, welche Oehler[1]) durch direkte Oxydation des Tetrahydrocarvons erhalten hat. Dieselbe siedet unter 12 mm Druck bei 180 bis 185° und erstarrte beim Impfen mit der Oehlerschen Säure vollständig zu einer bei 38° schmelzenden Kristallmasse (Oehler 40°). Das Phenylhydrazon schmilzt bei 102 bis 104° (Oehler 102°), das umkristallisierte Oxim bei 74° (Oehler 75 bis 78°), das Semicarbazon nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 145 bis 152° (Oehler 152 bis 153°). Aus alledem ergibt sich die Identität der vorliegenden Säure mit der Oehlerschen Ketonsäure, und daraus auch die oben angenommene Konstitution der Alkoholsäure und ihres Lactons.

Schließlich sei bemerkt, daß das Lacton neben Säuren sich auch bildet, wenn man das Tetrahydrocarvon 24 Stunden mit dem verdünnten Reagens schüttelt.

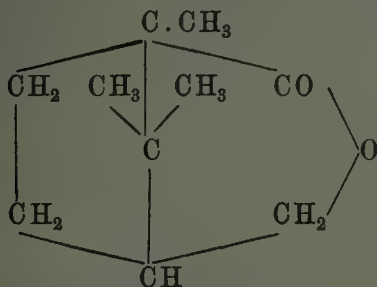
Campher.

Die Oxydation des Camphers gelingt am besten mit einem Gemisch aus absolutem Alkohol und dem flüssigen Reagens bei allmählichem Zusatz von in Benzin gelöstem Campher. Der Zusatz von Alkohol ist übrigens nicht nötig, wie folgender Versuch zeigt:

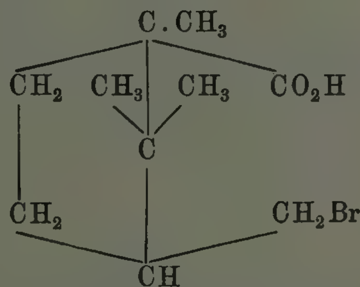
Zu 1200 g einer mit 1 Mol.-Gew. Wasser versetzten konzentrierten Schwefelsäure wurden 400 g Kaliumpersulfat gegeben und in die abgekühlte Mischung eine Lösung von 50 g Campher in 75 g Benzin mit der Vorsicht eingetropft, daß die Temperatur nie über 20° stieg. Bei jedem Zusatz färbt sich die Masse braun und wird nach einigem Schütteln wieder farblos. Die ganze Operation dauerte in 2 Portionen $1^1/_2$ Stunden. Nach dieser Zeit war der Campher ganz verschwunden und andererseits auch die reagierende Substanz, da die schwach bräun-

[1]) Ber. 29, 27.

liche Flüssigkeit kaum noch aus Jodkaliumlösung Jod abschied. Die ganze Mischung wurde nun mit Eis auf 5 l gebracht, einige Male ausgeäthert und der Äther mit Natriumbicarbonat und verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers wurden so 12,3 g einer campherähnlichen Masse erhalten, welche sich beim Aufkochen mit destillierter Jodwasserstoffsäure in deutliche Kristalle verwandelte, während Campher unter diesen Umständen ein Öl gibt. Nachdem festgestellt war, daß diese jodhaltige Verbindung bei der Behandlung mit Alkalien die ursprüngliche Substanz regeneriert, wurde das Rohprodukt behufs Reinigung in die ebenfalls kristallisierende Bromverbindung verwandelt. Als das Rohprodukt mit 150 g Eisessig-Bromwasserstoff übergossen wurde, fing die anfangs klare Lösung nach einigen Stunden an, blätterige Kristalle abzuscheiden, deren Menge nach 2 Tagen nicht mehr zunahm. Nach dem Waschen mit Eiswasser und Trocknen im Vakuum betrug das Gewicht derselben 10,4 g. Gereinigt wurde die Substanz schließlich durch Waschen mit wenig Äther. Die Substanz ist eine Säure und löst sich klar in kohlensaurem Natrium, die Lösung trübt sich aber bald und scheidet einen indifferenten Körper ab, der identisch ist mit dem von Haller durch Reduktion des Camphersäureanhydrids erhaltenen Campholid. Daraus ergeben sich für das Campholid und die bromhaltige Substanz folgende Formeln:



Campholid von Haller



Bromcampholsäure

Bromcampholsäure.

Die Bromcampholsäure kristallisiert aus Äther oder Essigester in großen Tafeln. Sie schmilzt bei 177° unter Gasentwickelung.

0,2012 g Substanz: 0,3533 g CO_2, 0,1246 g H_2O.

$C_{10}H_{17}BrO_2$. Ber. C 48,19, H 6,83.
Gef. „ 47,89, „ 6,88.

Campholid von Haller.

Zur Darstellung dieser Substanz wurde die ätherische Lösung der Bromcampholsäure so lange mit alkoholischem Kali geschüttelt, bis eine Probe bromfrei war, und der Äther darauf nach dem Waschen mit Wasser abdestilliert. Die zurückbleibende Kristallmasse wurde darauf

aus warmem Ligroin umkristallisiert, aus dem sie sich in langen, glänzenden Nadeln vom Aussehen von sublimiertem Phtalsäureanhydrid abscheidet. In kochendem Wasser ist sie schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in sechsseitigen Täfelchen ab. Der Geschmack ist etwas brennend, wie auch Haller angibt. Der Schmelzpunkt wurde bei 210 bis 211° gefunden (Haller 211°). Die Substanz ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen ganz schwachen Camphergeruch. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur liefert sie glatt Camphersäure.

0,1844 g Substanz: 0,4800 g CO_2, 0,1573 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71,43, H 9,52.
Gef. „ 70,99, „ 9,48.

Der etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt erklärt sich dadurch, daß die Substanz noch eine Spur Brom enthielt.

Neues Oxydationsprodukt des Camphers.

Da bei der Oxydation des Camphers viel mehr Sauerstoff verbraucht wird, als zur Bildung des Campholids erforderlich ist, wurde in den Mutterlaugen nach einem höheren Oxydationsprodukt gesucht. Es fand sich darin auch in der Tat ein durch Äther schwer ausziehbares, in Wasser leicht lösliches Produkt von Lactoneigenschaften. Dasselbe kristallisiert aus Wasser in großen Tafeln vom Schmelzpunkt 189 bis 191° und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$.

0,1700 g Substanz: 0,3727 g CO_2, 0,1209 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60,00, H 8,00.
Gef. „ 59,79, „ 7,90.

Aceton.

Das trockene Reagens aus 25 g Persulfat wurde mit 50 g Äther übergossen, auf 10° abgekühlt und 5 g Aceton auf einmal zugegeben. Eine Färbung tritt nicht ein, die Temperatur steigt allmählich und wird durch Kühlen auf etwa 15° erhalten. Nach Zusatz von Eis wird der Äther abgehoben, mit Bicarbonat gewaschen und abdestilliert. Es hinterbleibt eine trockene, weiße Kristallmasse, 4,2 g betragend, die zur Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Im Vakuum getrocknet, zeigt die Substanz die Zusammensetzung eines Acetonsuperoxyds, $C_3H_6O_2$.

0,1911 g Substanz: 0,3440 g CO_2, 0,1427 g H_2O.

$C_3H_6O_2$. Ber. C 48,65, H 8,11.
Gef. „ 49,09, „ 8,30.

Der Körper ist mit Wasserdämpfen und sogar mit Ätherdämpfen außerordentlich flüchtig, in Wasser sehr wenig und auch in den anderen Lösungsmitteln nicht leicht löslich. Er kristallisiert aus warmem Essigester in rechtwinkeligen Prismen und besitzt den Schmelzpunkt 132 bis

133°. Er explodiert beim Schlag und beim Reiben sehr heftig, kann aber in kleinen Mengen im Reagensrohr sublimiert werden. Gegen Reagentien ist er sehr beständig. Die Substanz besitzt also, mit Ausnahme des Schmelzpunktes, die größte Ähnlichkeit mit dem Acetonsuperoxyd, welches Wolffenstein durch Einwirkung von konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd auf Aceton dargestellt hat. Um zu ermitteln, ob etwa die Gegenwart des sauren schwefelsauren Kaliums einen Einfluß auf die Bildung dieses Acetonsuperoxyds habe, wurde eine 10 proz. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit saurem Kaliumsulfat gesättigt und etwas Aceton hinzugefügt. Nach 24 stündigem Stehen hatte sich eine beträchtliche Menge des Wolffensteinschen Acetonsuperoxyds gebildet, welches den Schmelzpunkt 94 bis 95° zeigte. Die Bildung des höher schmelzenden Superoxyds beruht daher auf einer spezifischen Wirkung des Caroschen Reagens.

Oxydation des Terpineols.

5 g Terpineol wurden unter Zusatz einiger Tropfen Äther mit 50 ccm des verdünnten Reagens geschüttelt. Als das Terpineol nach ganz kurzer Zeit verschwunden war, wurde die Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat neutralisiert, zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahiert. Es wurde so in reichlicher Ausbeute ein sirupöses, bei 15 mm Druck zwischen 185 bis 190° siedendes Produkt erhalten, welches sich als identisch mit dem von Wallach[1]) durch Oxydation mit Permanganat erhaltenen Trioxyhexahydrocymol erwies, da es bei der Oxydation mit Chromsäure quantitativ in das von Wallach entdeckte Methylketon der Homoterpenylsäure[2]), $C_{10}H_{16}O_3$, überging. Der Schmelzpunkt lag bei 63 bis 64° (Wallach 62 bis 63°).

Das Reagens wirkt auf die doppelte Bindung im Terpineol daher nicht spezifisch, sondern ebenso wie verdünnte kalte Permanganatlösung.

---

247. Mit Victor Villiger: Über die Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone.

Zweite vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 33, 124 [1900].)

I. Das Carosche Reagens.

Bei der weiteren Beschäftigung mit dem Caroschen Reagens haben wir gefunden, daß das wirksame Prinzip desselben nichts anderes ist als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd,

---

[1]) Lieb. Ann. 275, 150. — [2]) Lieb. Ann. 275, 153.

da man eine ähnlich wirkende Flüssigkeit erhält, wenn man konzentrierte Schwefelsäure zu einer wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gießt, oder in dieselbe Natrium- oder Baryumsuperoxyd einträgt. Die im Reagens enthaltene Säure, welche wir vorläufig „Carosche Säure“ nennen wollen, dürfte daher ein Analogon der Bleikammerkristalle sein.

Zur Darstellung des Reagens wurde Wasserstoffsuperoxyd (käufliches, als medicinale bezeichnet, etwa 5 Proz. enthaltend) unter guter Kühlung mit dem fünffachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es entspricht dies Verhältnis der Bildung des ersten Hydrates der Schwefelsäure, in der Tat verhält sich dieses Gemisch auch ähnlich wie das flüssige Reagens der vorigen Mitteilung, das heißt wie ein Gemisch von Kaliumpersulfat und Schwefelsäure mit 1 Mol. Wasser.

Mit Wasser verdünnt, fällt das neue Reagens aus Jodkaliumlösung sofort Jod als schwarzes Pulver, vorausgesetzt, daß genügend viel Reagens vorhanden ist, während ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure dies nie tut. Verdünnt und mit Soda nahezu neutralisiert, gibt das Reagens mit Anilinwasser Nitrosobenzol.

Verhalten des Reagens zu Aceton.

Setzt man einen Tropfen Aceton zu etwa einem Cubikcentimeter Reagens, das mit Eis abgekühlt ist, so scheidet sich sofort das bei 132 bis 133° schmelzende Acetonsuperoxyd der vorigen Mitteilung aus. Da Wasserstoffsuperoxyd überall vorrätig gehalten wird, empfiehlt sich diese Methode zum Nachweis des Acetons.

3 ccm gewöhnliches medizinales Wasserstoffsuperoxyd werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. 1 ccm dieser Mischung, mit Eis abgekühlt, gibt auf Zusatz eines Tropfens Aceton sofort einen kristallinischen Niederschlag von Acetonsuperoxyd. Gegenwart von Alkohol verlangsamt die Reaktion, verhindert sie aber nicht. Die Reaktion gelang noch mit einigen Tropfen einer Lösung von 5 Tln. Aceton in 100 Tln. Alkohol.

Auch gegen ringförmige Ketone verhält sich das neue Reagens ebenso wie das Caro sche. 10 ccm Reagens wurden unter Kühlung mit einer Lösung von vier Tropfen Tetrahydrocarvon in konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Als eine isolierte Probe nach etwa $^1/_2$ Stunde nicht mehr nach Tetrahydrocarvon roch, wurde Eis zugesetzt, ausgeäthert und der Äther mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Es resultierte ein Öl, das sich in kochender Natronlauge löste, unter Bildung der in der vorigen Mitteilung beschriebenen Alkoholsäure, die durch das Silber- und das Kupfersalz identifiziert wurde. Das Tetrahydrocarvon ist also durch die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Schwefelsäure in das zugehörige Lacton verwandelt worden.

II. Einfache Superoxyde von Ketonen.

In der ersten Mitteilung [1]) haben wir die Hoffnung ausgesprochen, durch das Studium des Verhaltens kohlenstoffreicherer Ketone die merkwürdigen, bei der Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone auftretenden Erscheinungen erklären zu können. Diese Hoffnung ist schneller in Erfüllung gegangen, als wir gedacht haben. Behandelt man nämlich Diäthyl- oder Dipropylketon in der beim Aceton l. c. beschriebenen Weise, so erhält man sehr stechend riechende, augenblicklich auf Jodkalium wie das Reagens einwirkende Öle, welche offenbar aus den einfachen Superoxyden bestehen, da sie bei längerer Berührung mit dem Reagens oder bei der Destillation diese Eigenschaften verlieren. Aus dem Diäthylketon wurde z. B. durch einstündiges Stehenlassen ein Produkt erhalten, welches augenblicklich Jod aus Jodkalium abschied, stechend roch und beim Überhitzen ziemlich heftig explodierte. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ging das Produkt größtenteils bei 180° über. Das Destillat roch ätherisch und wirkte nicht mehr auf Jodkalium ein.

Als bei Wiederholung des Versuches das Reaktionsgemisch drei Stunden stehen gelassen war, wurde nur ein indifferentes Öl erhalten, welches unter 8,5 mm Druck bei 82 bis 98° siedete. Das Öl hat offenbar die Zusammensetzung eines Diäthylketonsuperoxyds, $C_5H_{10}O_2$, ist aber jedenfalls wegen des hohen Siedepunktes ein Polymeres.

0,2600 g Substanz: 0,5453 g CO_2, 0,2181 H_2O.

$C_5H_{10}O_2$. Ber. C 58,82, H 9,80.

Gef. „ 57,20, „ 9,32.

Nachdem so die Eigenschaften des primär entstehenden Oxydationsproduktes der Ketone ermittelt waren, konnte auch die Spaltung der polymeren Superoxyde bewerkstelligt werden. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt nämlich die Spaltung sowohl des polymeren Aceton-, als auch des polymeren Diäthylketonsuperoxyds. Wenn man einige Körnchen Acetonsuperoxyd auf einem Uhrglase mit konzentrierter Schwefelsäure zusammenbringt, so bräunt sich ein darüber gelegtes, angefeuchtetes Jodkaliumpapier, und man nimmt zuerst den Geruch von Ozon, dann einen stechenden Geruch wahr. Beim Superoxyd des Diäthylketons entstand unter denselben Umständen derselbe stechende Geruch, den das primäre Oxydationsprodukt zeigt, und ebenso wurde auch Jodkaliumpapier gebräunt. Wir schließen daraus, daß bei der Einwirkung der Caroschen Säure auf Ketone mit offener Kette in erster Linie die einfachen, auf Jodkalium wirkenden Superoxyde entstehen, die sich dann mehr oder weniger leicht in polymere Formen verwandeln. Diese polymeren Superoxyde werden durch konzentrierte Schwefelsäure anscheinend wieder in die einfachen zurückgeführt.

[1]) Ber. 32, 3627.

248. Mit Victor Villiger: Über die Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone.

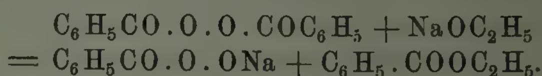
Dritte vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 33, 858 [1900].)

In den beiden früheren Mitteilungen haben wir die Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone beschrieben und lassen nun einige nähere Angaben über die dabei entstehenden Körper folgen, denen wir eine Bemerkung über die Konstitution des Caroschen Reagens vorausschicken.

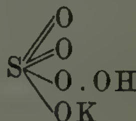
Über die Natur des Caroschen Reagens.

Löst man Benzoylsuperoxyd in Äther und fügt die Lösung der einem Atom entsprechenden Menge Natrium in Alkohol dazu, so scheidet sich ein weißer, pulveriger Niederschlag einer Natriumverbindung ab, während der Äthylester der Benzoesäure in Lösung bleibt. Diese Natriumverbindung verhält sich wie das Natriumsalz einer äußerst schwachen Säure, welche schon durch Kohlensäure als Kristallpulver aus der wässerigen Lösung abgeschieden wird. Der Vorgang ist offenbar folgender:



$$C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5 + NaOC_2H_5$$
$$= C_6H_5CO.O.ONa + C_6H_5.COOC_2H_5.$$

Dieses bisher unbekannte Monobenzoylwasserstoffsuperoxyd scheidet aus Jodkaliumlösung momentan schwarzes Jod aus und gibt mit Anilinwasser kristallisierendes Nitrosobenzol, verhält sich daher genau wie das Carosche Reagens. Das Acetylsuperoxyd zeigt ein ähnliches Verhalten. Die von uns in der zweiten Mitteilung gemachte Annahme, daß das Carosche Reagens eine den Bleikammerkristallen analoge Zusammensetzung besitzt und der Formel



entspricht, erhält hierdurch eine experimentelle Bestätigung.

Genauere Angaben über die Eigenschaften des Benzoylwasserstoffsuperoxyds werden wir demnächst machen.

Aceton.

Wolffenstein[1]) hat durch längere Einwirkung von Aceton auf konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd ein Acetonsuperoxyd vom Schmelz-

[1]) Ber. 28, 2265.

punkt 97° dargestellt; wir haben nach der ersten Mitteilung ein bei 132 bis 133° schmelzendes Superoxyd durch Einwirkung des Caroschen Reagens auf Aceton erhalten. Diese letztere Reaktion erfolgt augenblicklich, man kann aber auch das Wolffensteinsche Superoxyd augenblicklich erhalten, wenn man zu einer Mischung von ungefähr gleichen Gewichten circa 50proz. Wasserstoffsuperoxyd und Aceton unter guter Kühlung konzentrierte Salzsäure zufügt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von Kristallen, welche aus Methylalkohol in centimetergroßen, flachen Rhomboedern kristallisieren, die vermutlich Kristallalkohol enthalten, da sie an der Luft verwittern. Zur Befreiung davon wurden sie mit Wasserdampf destilliert und zeigten dann den Schmelzpunkt 90 bis 94°. Wendet man anstatt Salzsäure Schwefelsäuremonohydrat (Schwefelsäure mit 1 Mol. Wasser versetzt) an, so erstarrt die Flüssigkeit ebenfalls zu einem Brei von Kristallen, die größtenteils unscharf bei 90° schmelzen, während erst bei 105° die letzten Kristallpartikelchen verschwinden. Es entsteht hierbei also wahrscheinlich ein Gemisch von Wolffensteins und von unserem Acetonsuperoxyd.

Das mit dem Caroschen Reagens dargestellte, bei 132 bis 133° schmelzende Superoxyd gab bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode Resultate, welche zeigen, daß es dimolekular ist. Um zu sehen, ob das mit Salzsäure dargestellte Superoxyd vom Schmelzpunkt 90 bis 94° mit dem Wolffensteinschen identisch ist, wurde davon ebenfalls eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht, welche auf Zahlen führte, die für ein trimolekulares Superoxyd stimmen. Dieser Körper ist also identisch mit dem Wolffensteinschen.

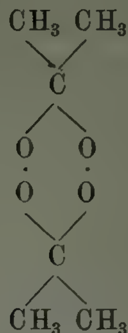
Bestimmung der Konstanten für das verwendete Benzol mit Hilfe von Naphtalin (m = 128).

Benzol	Naphtalin	p	c	$\frac{m \cdot c}{p}$	Konstante (mittel)
29,70 g	0,4550 g	1,532	0,641°	53,6	52,7
	0,9190 g	3,094	1,252°	51,8	

Molekulargewichtsbestimmung der Acetonsuperoxyde.

	Benzol	Substanz	p	c	$m = \frac{52,7 \cdot p}{c}$	m (ber.)
Superoxyd vom Schmp. 132 bis 133°	29,75 g	0,1951 g	0,656	0,237°	145,9	$(C_3H_6O_2)_2 = 148$
		0,5051 g	1,698	0,604°	148,1	
		0,9072 g	3,049	1,072°	149,9	
Superoxyd vom Schmp. 90 bis 94°	19,09 g	0,1975 g	1,035	0,248°	219,9	$(C_3H_6O_2)_3 = 222$
		0,5608 g	2,938	0,695°	222,8	

Dem Superoxyd vom Schmelzpunkt 132 bis 133° kommt demnach wahrscheinlich die Formel



zu und es enthält einen Sechsring, während dem Wolffensteinschen ein Neunring zugrunde liegen dürfte.

Ein gechlortes, polymeres Acetonsuperoxyd erhält man nach vorläufigen Versuchen, wenn man Chloraceton unter Eiskühlung mit einer Mischung von Kaliumpersulfat und Schwefelsäuremonohydrat behandelt. Das Produkt besteht aus einem nicht näher untersuchten Öl und aus einem festen Körper, welcher aus Methylalkohol in schiefen Prismen vom Schmelzpunkt 104 bis 105° kristallisiert, beim Schlagen explodiert und auf Jodkaliumlösung ohne Einwirkung ist.

Menthon.

In der ersten Mitteilung ist schon angegeben worden, daß das Menthon, mit dem trockenen Caroschen Reagens behandelt, eine sehr gute Ausbeute an Lacton liefert. Dieselbe kann noch gesteigert werden, wenn man das trockene Reagens vor dem Zusatz des Menthons mit Eisessig übergießt. 1 g Menthon lieferte so 0,9 g rohes, kristallisiertes Lacton.

2, 6-Dimethyloktan-3-ol-8-säureäthylester.

Läßt man Mentholacton mit alkoholischer Schwefelsäure 24 Stunden stehen, so wird es quantitativ in den Äthylester der entsprechenden Oxysäure verwandelt. Diese Spaltung des Lactons findet ebenso statt, wenn man das Menthon in alkoholischer Lösung mit dem flüssigen Reagens zusammenbringt. Die Ausbeute an dem Ester ist sehr beträchtlich.

5 g Mentholacton wurden mit 50 g Schwefelsäuremonohydrat und 35 g absolutem Alkohol 24 Stunden stehen gelassen. Nach entsprechender Behandlung wurden 5,6 g eines bei 152 bis 155° unter 15 mm Druck siedenden Öles von der Zusammensetzung $C_{10}H_{19}O_2 . OC_2H_5$ erhalten, welches der Äthylester der 2, 6-Dimethyloktan-3-ol-8-säure ist.

0,1713 g Substanz: 0,4206 g CO_2, 0,1712 g H_2O.

$C_{12}H_{24}O_3$. Ber. C 66,67, H 11,11.

Gef. „ 66,96, „ 11,10.

36 g Kaliumpersulfat wurden mit 110 g Schwefelsäuremonohydrat versetzt, dann unter Kühlung 70 g absoluter Alkohol zugegeben und 10 g Menthon innerhalb einer Viertelstunde unter Eiskühlung und Umrühren zugetropft. Nach einstündigem Stehen in Eis wurde das Produkt auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert und das nach dem Waschen mit Wasser und Natronlauge erhaltene Öl, welches wegen der Anwesenheit von etwas Superoxyd auf Jodkalium reagierte, mit Bisulfit gewaschen und dann im Vakuum fraktioniert. Neben einem kleinen menthonhaltigen Vorlauf wurden 8,7 g eines bei 136 bis 155° unter 15 mm Druck siedenden Öles erhalten. Die bei nochmaliger Fraktionierung bei etwa 150° übergehende Flüssigkeit erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen Äthylester, lieferte bei der Analyse nahezu entsprechende Zahlen und bei der Verseifung die kristallisierende, bei 66,5° schmelzende Oxysäure. Analyse des Äthylesters:

0,1515 g Substanz: 0,3730 g CO_2, 0,1497 g H_2O.

$C_{12}H_{24}O_3$. Ber. C 66,67, H 11,11.
Gef. „ 67,15, „ 10,98.

Methylcyklohexanon.

Das Methylcyklohexanon wurde nach der von Klages[1]) abgeänderten Methode von Wallach aus Pulegon dargestellt. Bei dem Versuch, nach der beim Menthon angegebenen Methode mit dem trockenen Reagens und Eisessig das Lacton darzustellen, wurde nur ein stark auf Jodkalium wirkendes, einfaches Superoxyd erhalten. Das Lacton konnte auch auf andere Weise nicht in einigermaßen befriedigender Weise erhalten werden, wohl aber der Ester der entsprechenden Oxysäure.

Methylhexanolsäureäthylester.

Aus 10 g Methylcyklohexanon wurden nach der beim Menthon angegebenen Vorschrift 7,7 g eines Öles vom Siedepunkt 140 bis 146° bei 15 mm Druck erhalten. Nach nochmaliger Destillation wurde die Hauptfraktion 141 bis 142,5° bei 15 mm Druck analysiert.

0,1500 g Substanz: 0,3432 g CO_2, 0,1373 g H_2O.

$C_9H_{18}O_3$. Ber. C 62,07, H 10,34.
Gef. „ 62,40, „ 10,17.

Methylhexanolsäure.

Bei der Verseifung des Äthylesters mit verdünnter, wässeriger Natronlauge hinterblieb eine kleine Menge einer indifferenten, kristallisierenden Substanz. Die Säure ist ein Sirup, der sich leicht in Wasser löst und mit Ausnahme des Silbersalzes keine charakteristischen Salze liefert. Dieses kristallisiert beim Erkalten einer heißen Lösung in

[1]) Ber. 32, 2567.

Nädelchen aus; seine Analyse stimmte auf die Zusammensetzung des Silbersalzes einer Methylhexanolsäure.

0,2143 g Substanz: 0,2606 g CO_2, 0,0996 g H_2O. — 0,2332 g Substanz: 0,0991 g Ag.

$C_7H_{13}O_3Ag$. Ber. C 33,20, H 5,14, Ag 42,69.
Gef. „ 33,17, „ 5,16, „ 42,50.

Je nachdem die Lactonbildung auf der einen oder der anderen Seite des Carbonyls erfolgt, muß die Säure eine 3-Methylhexan-6-ol-1-säure oder eine 2-Methylhexan-1-ol-6-säure sein.

Diese Frage konnte wegen der Schwierigkeit der Untersuchung der aus der Oxysäure dargestellten Methyladipinsäure noch nicht entschieden werden.

Suberon.

Das vom Suberon sich ableitende Lacton besitzt ein besonderes Interesse, weil es zu der noch unbekannten Klasse der ζ-Lactone gehört. Leider war es uns bisher nicht möglich, dieses Lacton in reinem Zustande darzustellen, da hierzu eine größere Menge Suberon notwendig wäre, als uns zu Gebote stand.

Im allgemeinen entstehen bei der Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone drei Klassen von Substanzen, einfache Superoxyde, polymerisierte Superoxyde und Lactone. Diese Körper bilden sich nun auch aus dem Suberon je nach den Bedingungen in wechselnder Menge.

Als z. B. eine Auflösung von 1 g Suberon in 15 g Eisessig zu dem aus 7 g Persulfat dargestellten trockenen Reagens unter Kühlung zugetropft wurde, erhielt man nach zweistündigem Stehen in Eis 0,15 g eines neutralen Öles, welches zum größten Teil aus dem Lacton bestand, da es bei der Verseifung eine reichliche Menge einer Oxysäure lieferte, die beim Erwärmen mit Jodwasserstoff in die unten beschriebene Jodönanthylsäure überging.

Viel besser gelingt dagegen die Darstellung des Äthylesters der Oxyönanthylsäure. Da der Entstehung derselben, wie oben gezeigt wurde, die Bildung des Lactons aller Wahrscheinlichkeit nach vorausgeht, ist anzunehmen, daß die Ausbeute an letzterem nur wegen der leichten Zersetzbarkeit desselben so gering ist.

Zu einem abgekühlten Gemisch von 50 g Kaliumpersulfat mit 150 g Schwefelsäuremonohydrat und 100 g Alkohol wurden innerhalb einer Viertelstunde 10 g Suberon zugetropft. Nach zweistündigem Stehen in Eis wurde die Mischung durch Zusatz von Eis und Wasser auf 1 l verdünnt. Hierbei schied sich eine beträchtliche Menge von Kristallen ab, die abfiltriert wurden.

Polymeres Suberonsuperoxyd.

Diese Kristalle sind eine polymere Modifikation des Suberonsuperoxyds. Die Ausbeute betrug 2,1 g, die Reinigung geschah durch Um-

kristallisieren aus Äther, aus welchem die Substanz in rhombischen Blättern vom Schmelzpunkt 99 bis 100° auskristallisiert.

0,2104 g Substanz: 0,5086 g CO_2, 0,1767 g H_2O.

$C_7H_{12}O_2$. Ber. C 65,63, H 9,37.
Gef. „ 65,93, „ 9,33.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, destilliert beim Erhitzen im Reagensrohr unzersetzt und verpufft in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure. Gegen Jodkalium ist sie beständig, ebenso gegen kochende Natronlauge.

Äthylester der ζ-Oxyönanthylsäure.

Aus dem klaren Filtrat vom Superoxyd wurde der Äthylester der ζ-Oxyönanthylsäure durch Ausäthern isoliert und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Der Siedepunkt wurde bei 146 bis 155° bei 15 mm Druck gefunden. Die Ausbeute betrug 6,2 g.

0,1424 g Substanz: 0,3239 g CO_2, 0,1302 g H_2O.

$C_9H_{18}O_3$. Ber. C 62,07, H 10,34.
Gef. „ 62,03, „ 10,16.

Der Ester ist ein in Wasser ziemlich lösliches Öl und wird durch Natronlauge leicht verseift.

ζ-Oxyönanthylsäure (Heptan-7-ol-1-säure).

Die Oxysäure mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und wird durch Ammoniumsulfat aus der Lösung als Sirup gefällt. Das Calciumsalz ist leicht löslich und kristallisiert aus der konzentrierten Lösung. Das Zinksalz ist schwer löslich und kristallisiert in kleinen Prismen (charakteristisch). Das Bleisalz schwer lösliche Nadeln; das Silbersalz ein ziemlich schwer löslicher kristallinischer Niederschlag.

Bei der Analyse des Silbersalzes wurde etwas zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff und zu viel Silber gefunden. Dies rührt wahrscheinlich von einer durch zu weit gegangene Oxydation beigemengten Spur Pimelinsäure her.

0,2240 g Substanz: 0,2656 g CO_2, 0,0991 g H_2O. — 0,2045 g Substanz: 0,0888 g Ag.

$C_7H_{13}AgO_3$. Ber. C 33,20, H 5,14, Ag 42,69.
Gef. „ 32,34, „ 4,92, „ 43,42.

7-Jodheptan-1-säure.

Kocht man die Oxysäure 10 Minuten lang mit destillierter Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich die Jodheptansäure in kristallinisch erstarrenden Öltropfen ab. Zur Reinigung wurde die Säure wiederholt aus leichtflüchtigem Benzin umkristallisiert und bildete dann glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 49 bis 51°. Sie ist in allen Lösungsmitteln,

mit Ausnahme von Wasser und kaltem Benzin, leicht löslich. Die entsprechend erhaltene ζ-Bromönanthylsäure ist noch leichter löslich und schmilzt bei 30 bis 31°.

0,2644 g Substanz: 0,3171 g CO_2, 0,1242 g H_2O. — 0,2159 g Substanz: 0,1966 g AgJ.

$C_7H_{13}JO_2$. Ber. C 32,81, H 5,08, J 49,61.
Gef. „ 32,71, „ 5,22, „ 49,21.

Zur Überführung der Oxyönanthylsäure in Pimelinsäure wurde der Ester mit Natronlauge verseift, Kohlensäure eingeleitet und mit einem Überschuß von Permanganatlösung 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die erhaltene Pimelinsäure kristallisierte aus heißem Wasser in Blättern vom Schmelzpunkt 103 bis 105°. Sie wurde durch Vergleichung des Calcium- und Silbersalzes mit der normalen Pimelinsäure identifiziert.

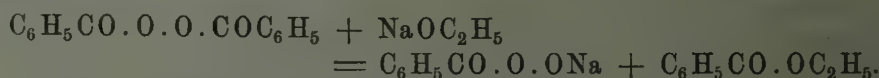
---

249. Mit Victor Villiger: Benzoylwasserstoffsuperoxyd und die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft.

(München; 33, 1569 [1900].)

In der dritten Mitteilung über die Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone[1]) haben wir die Auffindung des Benzoylwasserstoffsuperoxyds und eine weitere Untersuchung dieses Körpers angekündigt, deren Resultate im folgenden niedergelegt sind.

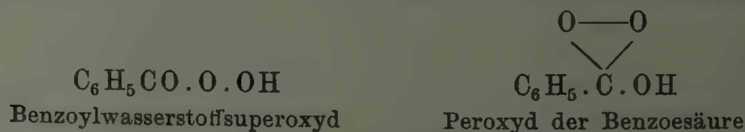
Benzoylsuperoxyd wird von Natriumäthylat nach folgender Gleichung zersetzt:



$$C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5 + NaOC_2H_5 = C_6H_5CO.O.ONa + C_6H_5CO.OC_2H_5.$$

Aus der wässerigen Lösung des so gebildeten Natriumsalzes läßt sich das Benzoylwasserstoffsuperoxyd durch verdünnte Schwefelsäure als ein in Wasser wenig lösliches Öl abscheiden, aus welchem durch Trocknen in einem geeigneten Lösungsmittel die Substanz in kristallinischem Zustande erhalten werden kann.

Der Entstehung aus dem Wasserstoffsuperoxyd nach, muß man derselben die Formel eines einfach benzoylierten Wasserstoffsuperoxyds beilegen und nicht die eines Peroxyds der Benzoesäure:



und in der Tat sprechen auch alle von uns beobachteten Tatsachen für die Richtigkeit dieser Auffassung.

So regeneriert der Körper mit Benzoylchlorid das zweifach benzoylierte Wasserstoffsuperoxyd oder Benzoylsuperoxyd und liefert mit

---

[1]) Ber. 33, 858.

Essigsäureanhydrid das Benzoylacetylsuperoxyd. Ferner verhält er sich in bezug auf die Salzbildung ganz dem Wasserstoffsuperoxyd analog, gibt mit Baryt eine sehr schwer lösliche, kristallinische Verbindung und ist so schwach sauer, daß er schon durch Kohlensäure aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzt wird. Diese Schwäche der Acidität ist ein schönes Beispiel für den Satz, daß die organischen Säuren ihre sauren Eigenschaften nicht der Anhäufung des Sauerstoffs, sondern der unmittelbaren Verbindung mit dem Carbonyl verdanken. Das indifferente Wasser wird durch den Eintritt des Benzoyls zu einer Säure, während das schon an und für sich schwach saure Wasserstoffsuperoxyd kaum merklich an Acidität gewinnt.

Zwei Reaktionen, die besondere Beachtung verdienen, sind der Zerfall der sauren Alkalisalze und das außerordentlich starke Oxydationsvermögen der Substanz.

Säuert man die alkalische Lösung der Substanz vorsichtig an oder leitet Kohlensäure ein, so scheidet sich ein schwer lösliches Salz ab, welches die unveränderte Säure enthält, da es mit Benzoylchlorid Benzoylsuperoxyd liefert, durch weiteren Säurezusatz die freie Säure regeneriert und daher nichts anderes sein kann als ein saures Salz.

Dieses Salz zeichnet sich durch außerordentliche Unbeständigkeit aus, indem es, namentlich bei Anwendung der Natriumverbindung, schon nach einigen Minuten unter Sauerstoffentwickelung in benzoesaures Natrium und Benzoylsuperoxyd zerfällt.

Es erinnert dies Verhalten an die Beobachtungen, welche Schöne über den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung gemacht hat[1]). Derselbe fand, daß mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzte Lösungen von Natron oder Kali beim Verdunsten im Vakuum und bei sehr niedriger Temperatur saure Salze von der Formel $Na_2O_2 + 2\,H_2O_2$ und $K_2O_2 + 2\,H_2O_2$ liefern, welche durch große Unbeständigkeit ausgezeichnet sind. Schon beim Eintrocknen zeigt namentlich das Kaliumsalz eine Gelbfärbung, welche nach Schöne auf Bildung von Trioxyd oder Tetroxyd beruht. Setzt man Wasser hinzu, so entfärbt sich die Substanz unter Sauerstoffentwickelung. Schöne[2]) sagt hierüber: „Nach dieser Erklärung ist also die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischen Lösungen bedingt: 1. durch das Vermögen der Alkalien, Verbindungen von der Zusammensetzung $R_2H_4O_6$ zu bilden; 2. durch die Tendenz des Alkalimetalls, sich innerhalb dieser Verbindung höher, nämlich zu Tetroxyd, zu oxydieren; 3. durch die Reduktion des Tetroxyds zu Dioxyd unter dem Einfluß des Wassers."

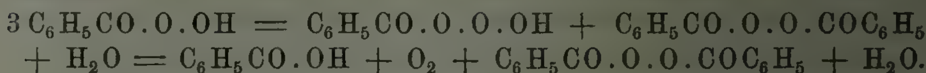
Das Schönesche Salz zerfällt, wenn man von dem Alkalimetall absieht, nach der Gleichung:



$$3\,H_2O_2 = H_2O_3 + H_2O_2 + H_2O = H_2O + O_2 + H_2O_2 + H_2O.$$

[1]) Lieb. Ann. **193**, 241. Vgl. auch Tafel, Ber. **27**, 816, 2297. — [2]) Lieb. Ann. **193**, 297.

Das saure Salz des Benzoylwasserstoffsuperoxyds ist zwar wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysiert worden, indessen ist es in hohem Grade wahrscheinlich, daß es sich auch von 3 Mol. der Säure ableitet und die Zusammensetzung $C_6H_5CO.O.ONa + 2\,C_6H_5CO.O.OH$ besitzt. Nimmt man dies an, so ist der Zerfall der Säure ein durchaus analoger:



$$3\,C_6H_5CO.O.OH = C_6H_5CO.O.O.OH + C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5 + H_2O = C_6H_5CO.OH + O_2 + C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5 + H_2O.$$

Diese Zersetzung entspricht durchaus dem Zerfall der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyd, mit dem einzigen Unterschied, daß die durch innere Oxydation gebildete Salpetersäure beständig ist, während die sauerstoffreicheren Derivate des Wasserstoffsuperoxyds zerfallen, und daß die beiden Moleküle Stickoxyd sich trennen, während die Gruppen $HO.$ und $C_6H_5.CO.O.$ zu Wasserstoffsuperoxyd resp. Benzoylsuperoxyd zusammentreten. Folgende Tabelle verdeutlicht diese Übereinstimmung:



$HO.OH$



$HO\,|\,OH = HO.O.OH + H_2O_2 + H_2O$



$HO\,|\,OH$



$C_6H_5.CO.O.OH$



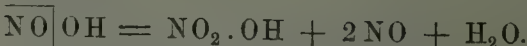
$C_6H_5.CO.O\,|\,OH = C_6H_5CO.O.O.OH + C_6H_5.CO.O.O.CO.C_6H_5 + H_2O$



$C_6H_5.CO.O\,|\,OH$



$NO.OH$



$NO\,|\,OH = NO_2.OH + 2\,NO + H_2O.$

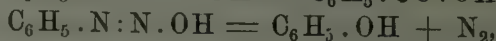


$NO\,|\,OH$

Der Zerfall des Benzoylwasserstofftrioxyds in Benzoesäure und Sauerstoff entspricht übrigens ganz dem Zerfall des Diazobenzols in Phenol und Stickstoff:

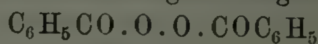


$$C_6H_5CO.O.O.OH = C_6H_5.CO.OH + O_2$$



$$C_6H_5.N:N.OH = C_6H_5.OH + N_2,$$

während die analog zusammengesetzten Verbindungen Benzoylsuperoxyd und Azobenzol große Beständigkeit zeigen:

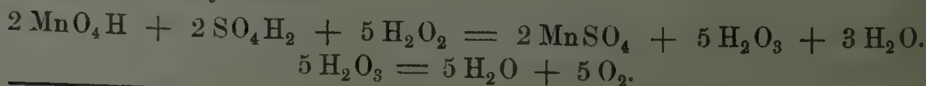


$$C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5$$



$$C_6H_5.N:N.C_6H_5.$$

Was die Sauerstoffentwickelung beim Zusammenbringen von Wasserstoffsuperoxyd mit angesäuerter Permanganatlösung betrifft, so hat sie Berthelot[1]) in analoger Weise durch vorübergehende Bildung von Wasserstofftrioxyd erklärt:



$$2\,MnO_4H + 2\,SO_4H_2 + 5\,H_2O_2 = 2\,MnSO_4 + 5\,H_2O_3 + 3\,H_2O.$$
$$5\,H_2O_3 = 5\,H_2O + 5\,O_2.$$

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] 21, 176.

Man wird daher nicht fehl gehen, wenn man annimmt, daß die Entfärbung, welche angesäuerte Permanganatlösung durch Benzoylwasserstoffsuperoxyd erfährt, ebenfalls auf vorübergehender Bildung von Benzoylwasserstofftrioxyd beruht. Der Zerfall dieses Körpers findet allerdings nicht so glatt statt, wie der des hypothetischen Wasserstofftrioxyds, da die Sauerstoffentwickelung nur eine geringe und die Menge des verbrauchten Permanganats viel größer ist, als der Zerfall in Sauerstoff und Benzoesäure erfordert; indessen erklärt sich dies wahrscheinlich durch eine Oxydation des Benzoesäuremoleküls. Ebenso findet der Umstand, daß die Einwirkung der Übermangansäure viel träger ist als bei dem Wasserstoffsuperoxyd, und daß sie, wenn die Flüssigkeit nicht sehr verdünnt und sehr sauer ist, unter Abscheidung von Braunstein erfolgt, durch folgende Betrachtungen eine genügende Erklärung.

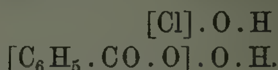
In bezug auf die Stärke des Oxydationsvermögens steht das Benzoylwasserstoffsuperoxyd in der Mitte zwischen Wasserstoffsuperoxyd und dem Caroschen Reagens. Aus nicht überschüssiger Jodkaliumlösung fällt es, wie letzteres, auch bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat sofort schwarzes Jod aus und oxydiert Anilin in wässeriger Lösung zu Nitrosobenzol, wenn auch etwas langsamer als das genannte Reagens. Ebenso steht es in bezug auf die Reduktionsfähigkeit gegenüber der Übermangansäure in der Mitte, die beiden anderen Substanzen tauschen aber in dieser Beziehung ihre Plätze, indem Wasserstoffsuperoxyd sehr energisch, das Carosche Reagens aber gar nicht darauf einwirkt, wie folgende Tabelle zeigt.

	Wirkung auf	
	Jodkalium und Anilin	Übermangansäure
Wasserstoffsuperoxyd	schwach	sehr stark
Benzoylwasserstoffsuperoxyd	mittelstark	mittelstark
Carosches Reagens	stark	indifferent

Wenn man daher mit Berthelot annimmt, daß die Entfärbung der Permanganatlösung durch Wasserstoffsuperoxyd auf einer Oxydation des letzteren beruht, so ordnen sich die drei Substanzen in bezug auf ihr Oxydationsvermögen wie folgt: Carosches Reagens, Benzoylwasserstoffsuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd; in bezug auf ihr Reduktionsvermögen dagegen folgendermaßen: Wasserstoffsuperoxyd, Benzoylwasserstoffsuperoxyd, Carosches Reagens.

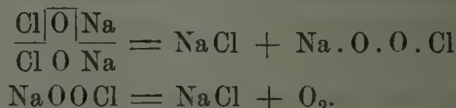
Die Erklärung für dies Verhalten ist leicht zu geben. Die außerordentliche Ähnlichkeit des Benzoylwasserstoffsuperoxyds mit der unterchlorigen Säure in bezug auf den Geruch, das Verhalten als Oxydationsmittel und den Zerfall machen es wahrscheinlich, daß beide Körper in ihren Festigkeitsverhältnissen analog konstituiert sind. Da nun die unterchlorige Säure ihre oxydierenden Eigenschaften nur dem Sauer-

stoffatom des Hydroxyls verdanken kann, so wird dies wohl auch bei dem Benzoylwasserstoffsuperoxyd der Fall sein. Dem Chloratom der unterchlorigen Säure entspricht daher in dem Benzoylwasserstoffsuperoxyd die Gruppe $C_6H_5.CO.O$, das heißt das negative Ion der Benzoesäure:

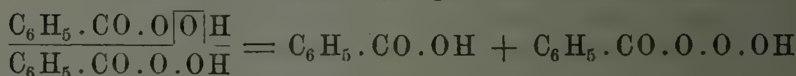


$$[Cl].O.H$$
$$[C_6H_5.CO.O].O.H.$$

Der Zerfall der unterchlorigsauren Salze in Sauerstoff und Chlormetall entspricht dann der in der Wärme eintretenden Zersetzung des Benzoylwasserstoffsuperoxyds in Benzoesäure und Sauerstoff:



$$\frac{Cl|O|Na}{Cl\ O\ Na} = NaCl + Na.O.O.Cl$$
$$NaOOCl = NaCl + O_2.$$

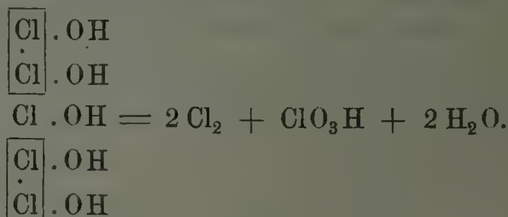


$$\frac{C_6H_5.CO.O|O|H}{C_6H_5.CO.O.OH} = C_6H_5.CO.OH + C_6H_5.CO.O.O.OH$$

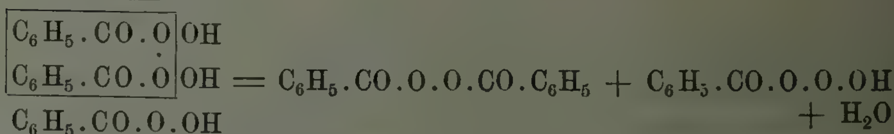


$$C_6H_5.CO.O.O.OH = C_6H_5.COOH + O_2.$$

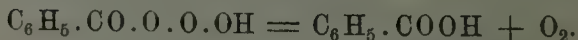
Der Zerfall der unterchlorigen Säure in Chlor und Chlorsäure entspricht dem Zerfall des Benzoylwasserstoffsuperoxyds in Benzoylsuperoxyd, Benzoesäure und Sauerstoff:



$$\begin{array}{l} \boxed{Cl}.OH \\ \boxed{Cl}.OH \\ Cl\ .OH = 2\,Cl_2 + ClO_3H + 2\,H_2O. \\ \boxed{Cl}.OH \\ \boxed{Cl}.OH \end{array}$$

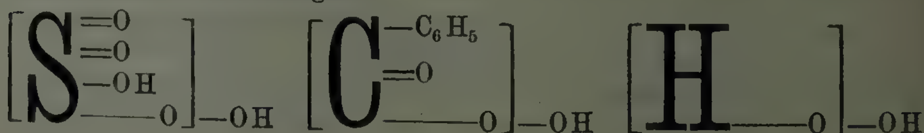


$$\begin{array}{l} \boxed{C_6H_5.CO.O}\,OH \\ \boxed{C_6H_5.CO.O}\,OH = C_6H_5.CO.O.O.CO.C_6H_5 + C_6H_5.CO.O.O.OH \\ C_6H_5.CO.O.OH \qquad\qquad\qquad\qquad + H_2O \end{array}$$



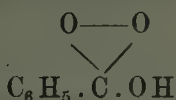
$$C_6H_5.CO.O.O.OH = C_6H_5.COOH + O_2.$$

Ist daher das Benzoylwasserstoffsuperoxyd als die Hydroxylverbindung des Benzoesäureions zu betrachten, so stellt die Carosche Säure die Hydroxylverbindung des Schwefelsäureions vor, und es kann dann nicht wundernehmen, wenn das stark negative Schwefelsäureion dem Hydroxyl auch stärkere Oxydationswirkung gegenüber dem Wasserstoff verleiht als das nur schwach negative Benzoesäureion, während es die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff im Vergleich zum Benzoylwasserstoffsuperoxyd und noch mehr zum Wasserstoffsuperoxyd herabsetzt, wie folgende Tabelle zeigt:

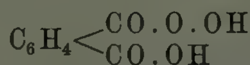


Diese Betrachtungen legen den Gedanken nahe, daß man durch Elektrolyse von organischen Säuren oder Salzen acylierte Derivate des Wasserstoffsuperoxyds erhalten kann, und wir beabsichtigen, denselben einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Zum Schluß bemerken wir, daß wir keine Erscheinung beobachtet haben, welche auf die Umlagerung des Benzoylwasserstoffsuperoxyds in die isomere Form



hindeutete. Wenn dies der Fall wäre, so müßte das aus dem Benzoylwasserstoffsuperoxyd durch die Einwirkung von Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid gebildete Benzoylsuperoxyd oder Benzoylacetylsuperoxyd durch Reduktion in Benzoesäureanhydrid bzw. in das Anhydrid der Benzoesäure und Essigsäure verwandelt werden, was nie beobachtet worden ist. Überhaupt sind die beiderseitig substituierten Derivate des Wasserstoffsuperoxyds viel beständiger, als man den Angaben der Autoren nach vermuten sollte. Brodie[1]) sagt schon, daß die Hyperoxyde der zweibasischen Säuren fundamental von denen der einbasischen verschieden und durch scharf gezeichnete Reaktionen charakterisiert sind. Die Superoxyde zweibasischer Säuren von Brodie sind nun die ersten Repräsentanten der Gruppe von Körpern, zu denen das Benzoyl- und das Acetylwasserstoffsuperoxyd gehören, wie ein Blick auf die Formel des von dem Phtalsäureanhydrid abgeleiteten Superoxyds zeigt:



Dieselben enthalten ein einseitig substituiertes Wasserstoffsuperoxyd und sind daher ebenso reaktionsfähig, wie das Benzoylwasserstoffsuperoxyd, wie wir uns durch eigene Versuche überzeugt haben.

Die beiderseitig substituierten Wasserstoffsuperoxyde sind, wie wir gefunden haben, überhaupt nicht reaktionsfähig, werden aber aktiv, wenn sie durch Hydrolyse in einseitig substituierte verwandelt werden. Die Hydrolyse erfolgt bei dem Acetylsuperoxyd und bei dem Benzoylacetylsuperoxyd leicht, schwieriger bei dem Benzoylsuperoxyd.

Das Benzoylsuperoxyd und das Benzoylacetylsuperoxyd sind Körper ohne merklichen Geruch, welche nicht auf Jodkalium und Indigotinktur wirken. Wenn dieselben nach Chlorkalk riechen und auf die genannten Reagentien einwirken, so ist schon eine teilweise Hydrolyse unter Bildung eines einseitig substituierten Wasserstoffsuperoxyds erfolgt. Das Acetylsuperoxyd riecht stark stechend, wirkt aber auch nicht auf die erwähnten Reagentien ein, wenn es nicht längere Zeit damit in Berührung bleibt. Wir haben übrigens die Beobachtung gemacht, daß

[1]) Lieb. Ann. Suppl. 3, 201.

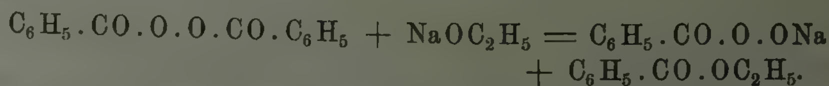
man dieses Superoxyd leicht durch Schütteln von Essigsäureanhydrid mit gewöhnlichem Wasserstoffsuperoxyd darstellen kann. Neutralisiert man vorsichtig mit Soda, so scheidet sich das Superoxyd als in der Kälte erstarrende Öltropfen aus. Löst man das Superoxyd in verdünnter Natronlauge, so gibt die angesäuerte Flüssigkeit mit Jodkalium schwarzes Jod, es hat sich also Acetylwasserstoffsuperoxyd gebildet. Der von mehreren Autoren erwähnte Ozongeruch beruht auf einer Verwechselung mit dem an Chlorkalk erinnernden Geruch der einseitig substituierten Wasserstoffsuperoxyde. Das Auftreten des Ozongeruches haben wir im Laufe unserer Untersuchungen nur zweimal bemerkt, nämlich bei der freiwilligen Zersetzung des Caroschen Reagens und bei der Zersetzung des Acetonsuperoxyds mit konzentrierter Schwefelsäure von einem gewissen Gehalt an Wasser.

Experimentelles.

Benzoylwasserstoffsuperoxyd.

Das zu den Versuchen dienende Benzoylsuperoxyd wurde nach der Vorschrift von v. Pechmann und Vanino[1]) durch Schütteln von Wasserstoffsuperoxyd mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge dargestellt. Wenn man gut kühlt und die Natronlauge allmählich zusetzt, ist die Ausbeute so gut wie quantitativ. Zur Reinigung wurde das Produkt in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Der Körper ist geruchlos und löst sich kaum spurenweis in Wasser[2]). Sein Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, weil er sich beim Schmelzen unter Gasentwickelung zersetzt. Wir fanden den Schmelzpunkt in der Regel bei 106 bis 108°, erhitzt man schnell, so tritt das Schmelzen erst bei 110° ein (Nef 110°).

Behandelt man eine ätherische Lösung von Benzoylsuperoxyd mit einer Auflösung von Natrium in Alkohol, welche die einem Atom entsprechende Menge Natrium enthält, so wird das Natriumsalz des Benzoylwasserstoffsuperoxyds gefällt, während Benzoesäureäthylester in Lösung bleibt:



$$C_6H_5.CO.O.O.CO.C_6H_5 + NaOC_2H_5 = C_6H_5.CO.O.ONa + C_6H_5.CO.OC_2H_5.$$

Der Benzoesäureester wurde durch den Siedepunkt identifiziert. Die Untersuchung des als feines Pulver gefällten Natriumsalzes des Benzoylwasserstoffsuperoxyds bietet dagegen Schwierigkeiten dar, da es immer etwas benzoesaures Natrium enthält und außerdem so zersetzlich ist, daß es nach dem Absaugen, Auswaschen mit Äther und Trocknen im Vakuum schon erheblich verändert ist. Es wurde daher das ursprüngliche Reaktionsprodukt mit der zur Lösung des Nieder-

[1]) Ber. 27, 1510. — [2]) Herr Vanino bittet uns, seine Angabe, Ber. 30, 2003, welche er selber als irrtümlich erkannt hat, zu korrigieren.

schlages hinreichenden Menge Wasser geschüttelt, die Lösung des Salzes durch mehrfaches Ausziehen mit Äther von Benzoesäureester befreit und dann angesäuert. Das sich ölig abscheidende Benzoylwasserstoffsuperoxyd wurde darauf in Chloroform aufgenommen und letzteres nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum mit Hilfe eines schwachen Kohlensäurestromes verjagt. Das Benzoylwasserstoffsuperoxyd hinterbleibt so als eine farblose Kristallmasse, welche aber nach den Analysen wegen Beimengung von Benzoesäure, deren Bildung auch bei vorsichtigem Arbeiten in der Kälte nicht ganz zu umgehen ist, 1 bis $1^1/_2$ Proz. weniger aktiven Sauerstoff enthält, als der Theorie entspricht. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80 Proz. der berechneten Menge. Das so gewonnene Rohprodukt ist für die meisten Versuche genügend rein, für die Analyse wurde indessen folgendermaßen ein ganz reines Präparat hergestellt.

Hierzu diente die Baryumverbindung, welche wegen ihrer Schwerlöslichkeit die Beseitigung der Benzoesäure gestattet. Das Natriumsalz aus 5 g Benzoylsuperoxyd wurde in 300 ccm Wasser aufgenommen und mit einem Überschuß von Chlorbaryum versetzt. Das sich in Nadeln abscheidende Baryumsalz wurde nach dem Absaugen mit Wasser gewaschen, mit Eiswasser aufgeschlämmt und der Brei in gefrorene verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Die Flüssigkeit wurde dann mit Chloroform extrahiert und verfahren, wie oben angegeben ist. Die erhaltene Kristallmasse gab nach $^1/_2$ stündigem Trocknen im Vakuum über Chlorcalcium folgende Zahlen:

0,2630 g Substanz: 0,5818 g CO_2, 0,1043 g H_2O.

0,1561 g Substanz brauchten 22,05 ccm $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung bei der jodometrischen Bestimmung mit angesäuerter Jodkaliumlösung.

$C_7H_6O_3$.	Ber. C 60,87,	H 4,35,	act. O 11,59.
	Gef. „ 60,33,	„ 4,41,	„ 11,30.

Das so erhaltene Präparat schmilzt bei 41 bis 43° anscheinend ohne Zersetzung. Mit Wasser zusammengebracht, zerfließt es wie Carbolsäure zu einem Öl, welches schwerer als Wasser ist und sich nur mäßig darin löst. An der Luft zerfließt es nicht. In den gewöhnlichen anderen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, mit Ausnahme von Benzin, aus dem es sich auch umkristallisieren läßt. Kühlt man nämlich eine bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Lösung in leicht flüchtigem Benzin in einer Kältemischung ab, so scheidet es sich in Blättern aus. Die Substanz ist außerordentlich flüchtig und sublimiert z. B. im Exsiccator in spitzen Blättern. Sie destilliert im Vakuum zum Teil unzersetzt. 5,4 g Substanz von einem Gehalt an aktivem Sauerstoff von 10,62 Proz. wurden bei 13 bis 15 mm Druck destilliert. Bei 97 bis 110° gingen 3,5 g über, welche in der Vorlage sofort erstarrten und bei der Titration den ursprünglichen Gehalt von 10,67 Proz. an aktivem Sauerstoff zeigten. Die zurückgebliebene Menge bestand zum größten Teil aus Benzoesäure, woraus sich ein Maßstab für die bei der Destil-

lation stattfindende Zersetzung ergibt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Substanz in festem Zustande haltbar, bei 80 bis 100° zersetzt sie sich in Benzoesäure unter Entwickelung von Gas, in welchem etwas Sauerstoff nachgewiesen wurde.

Der Geruch der Substanz ist durchdringend, etwas stechend und unangenehm, er erinnert im verdünnten Zustande an den der unterchlorigen Säure, aber durchaus nicht an den des Ozons, welches sich durch den charakteristischen Phosphorgeruch unterscheidet. Der Dampf der Substanz bläut schon bei gewöhnlicher Temperatur Jodkaliumkleisterpapier, und wir sind daher geneigt anzunehmen, daß die Chemiker, welche die acylierten Wasserstoffsuperoxyde mit Ozon verwechselten, sich mehr auf ihr Auge als auf ihre Nase verlassen haben. Die Dämpfe, welche sich beim Kochen mit Wasser entwickeln, bläuen das Reagenspapier stark, woraus hervorgeht, daß die Substanz mit Wasserdämpfen wenigstens zum Teil unzersetzt flüchtig ist.

Beim Überhitzen im Reagensrohr verpufft die Substanz, wenigstens in kleineren Mengen, nur schwach, ebenso verpufft sie ohne Knall beim Berühren mit einem glühenden Körper wie das Benzoylsuperoxyd. Durch Schlag scheint sie nicht zu explodieren. In wässeriger Lösung ist sie unbeständiger als in fester Form. Eine wässerige Lösung, welche für 50 ccm 18,5 ccm Thiosulfat erforderte, brauchte nach 24 Stunden noch 18,0 ccm, entsprechend einer Abnahme an aktivem Sauerstoff von 2,7 Proz.

Bei Berührung mit Braunstein, Silber oder Platin wurde ein katalytischer Zerfall nicht beobachtet. Ebenso ist die Substanz ohne Wirkung auf Chromsäure und Titanschwefelsäure, entsprechend dem Verhalten des Caroschen Reagens. Dagegen wird sie abweichend von diesem durch Übermangansäure angegriffen. Bringt man sie bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure mit Permanganat zusammen, so scheidet sich zunächst Braunstein aus, bei weiterem Zusatz tritt eine schwache Gasentwickelung auf. Ist die Lösung sehr verdünnt und sehr sauer, so wird die Lösung erst braun und entfärbt sich dann, ohne daß Gasentwickelung zu bemerken wäre. Da bei einem Versuch, die Substanz auf diese Weise zu titrieren, sehr viel mehr Permanganat verbraucht wurde, als der Theorie entspricht, ist es wahrscheinlich, daß bei diesem Vorgang die Benzoesäure selbst durch Oxydation zerstört wird, da auch reine Benzoesäure von saurer Permanganatlösung verhältnismäßig rasch angegriffen wird.

Die Substanz wird durch reduzierende Mittel in Benzoesäure verwandelt und ist selbst ein starkes Oxydationsmittel. Essigsäure und Zinkstaub, ferner schweflige Säure verwandeln sie augenblicklich in Benzoesäure. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung scheidet sie augenblicklich kristallisiertes Jod aus, auffallenderweise auch aus einer Jodkaliumlösung, die mit Bicarbonat versetzt ist. Dies Verhalten, welches sie mit dem Caroschen Reagens teilt, stellt sie in bezug auf die Stärke

des Oxydationsvermögens auf eine Stufe mit dem Chlor und dem Ozon. Ebenso oxydiert sie wie das genannte Reagens Chlorwasserstoff zu Chlor, Ferroacetat zum Ferrisalz und bräunt die Lösung des Manganoacetats.

Das Benzoylwasserstoffsuperoxyd rötet Lackmus schwach und bleicht es nach einiger Zeit; Indigotinktur entfärbt es sehr schnell. Mit Anilinwasser gibt es wie das Carosche Reagens Nitrosobenzol, jedoch etwas langsamer, auch muß man bestimmte Bedingungen einhalten, wenn man letzteres kristallisiert erhalten will. Am besten gelang die Reaktion nach folgendem Verfahren. In die wässerige Lösung des bei der Bereitung des Benzoylwasserstoffsuperoxyds entstehenden Natriumsalzes wurde Kohlensäure bis zur Abscheidung des unten beschriebenen sauren Salzes geleitet, dann Wasser bis zur Lösung des letzteren und schließlich Anilinwasser zugesetzt. Wenn alle diese Operationen bei 0° ausgeführt werden, färbt sich die Flüssigkeit gelblich und scheidet bald kristallinisches Nitrosobenzol aus, welches nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol weiße Blätter vom Schmelzpunkt des Nitrosobenzols, 67 bis 68,5° (67,5 bis 68°, Beilstein) bildete. Tropft man Anilin auf festes Benzoylwasserstoffsuperoxyd, so findet augenblicklich eine Reaktion mit explosionsartiger Heftigkeit statt. Bringt man die Substanzen in ätherischer Lösung zusammen, so tritt die schön grüne Färbung der Nitrosobenzollösung auf, welche aber nach einiger Zeit in Braun umschlägt.

Menthon wird von der Substanz ebenso wie vom Caroschen Reagens in das zugehörige Lacton verwandelt. Bringt man gleiche Mol.-Gew. beider Körper zusammen, so erstarrt die Masse nach 24 stündigem Stehen und liefert nach dem Ausziehen der Benzoesäure ein Öl, welches nach dem Impfen mit Mentholacton kristallisiert. Auf Aceton scheint dagegen die Substanz nicht oder nur sehr langsam einzuwirken, und ebenso auf Campher.

Sehr wichtig und charakteristisch ist dagegen das Verhalten der Substanz zu Benzaldehyd. Ein Gemenge von gleichen Mol.-Gew. verflüssigt sich, es tritt Erwärmung ein, und schon nach wenigen Minuten erstarrt die Masse zu reiner Benzoesäure.

Salze des Benzoylwasserstoffsuperoxyds.

Das normale Natriumsalz wird bei der Bereitung des Benzoylwasserstoffsuperoxyds, wie oben beschrieben, erhalten. Es löst sich leicht in Wasser auf und ist sehr unbeständig. Im Vakuum hält es sich einige Stunden unzersetzt. Läßt man dagegen das mit Äther befeuchtete Salz, wie man es bei der Darstellung erhält, an der Luft liegen, so tritt sehr bald Erwärmung ein und das Salz verwandelt sich in ein Gemenge von benzoesaurem Natrium und etwas Benzoylsuperoxyd. Wegen der Unbeständigkeit wurde nur eine Natriumbestimmung durch Überführung in schwefelsaures Natrium gemacht.

0,2701 g Substanz: 0,1156 g Na_2SO_4.

$C_6H_5CO_3Na$. Ber. Na 14,38. Gef. Na 13,86.

Versetzt man die wässerige Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich ein reichlicher, aus farblosen Nadeln bestehender Niederschlag ab, der vermutlich dieselbe Zusammensetzung hat. Beim Stehen löst sich der Niederschlag vollständig wieder auf, und man findet in der Flüssigkeit nur Benzoesäure und reichliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. Da kein Benzoylsuperoxyd hierbei gebildet wird, hat eine einfache Hydrolyse stattgefunden:



$$C_6H_5.CO.O.OH + H_2O = C_6H_5.COOH + H_2O_2.$$

Die entsprechenden Kaliumverbindungen verhalten sich ebenso.

Das saure Natriumsalz. Leitet man Kohlensäure in die kalt gehaltene, konzentrierte Lösung des normalen Salzes ein, so erstarrt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei von blätterigen Kristallen, die sehr unbeständig sind und daher nicht analysiert werden konnten. Dasselbe Salz entsteht durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure oder Essigsäure und auch beim Auflösen der Säure in Soda. Läßt man den Brei stehen, so verschwinden die Blättchen unter Sauerstoffentwickelung und Abscheidung eines körnigen Pulvers von Benzoylsuperoxyd[1]), während benzoesaures Natrium gelöst bleibt. Der Sauerstoff wurde durch Absorption mit Pyrogallussäure nachgewiesen. Gefunden wurde in einem Versuche nur ungefähr die Hälfte der berechneten Menge, die nach folgender Gleichung entstehen sollte:



$$3\,C_6H_5.CO_3H = C_6H_5.CO.O.O.CO.C_6H_5 + C_6H_5.CO_2H + O_2 + H_2O.$$

Es erklärt sich dies wohl durch den Umstand, daß das saure Salz durch Wasser in die freie Säure und das normale Salz zerlegt zu werden scheint. Wenigstens gibt die wässerige Lösung der blätterigen Kristalle beim Schütteln mit Äther reichliche Mengen der freien Säure an diesen ab, und man erhält sogar keine Kristalle des sauren Salzes, sondern nur die freie Säure, wenn man während des Einleitens von Kohlensäure in die Lösung des normalen Salzes Äther darüber schichtet. Das Benzoylsuperoxyd zeigte nach dem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt. Mit Benzoylchlorid liefert die Lösung der blätterigen Kristalle reichlich Benzoylsuperoxyd.

Das saure Kaliumsalz scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der Säure in Kalilauge in langen Nadeln ab, die etwas beständiger als die Natriumverbindung sind, sich aber auch in demselben Sinne zersetzen.

Ammoniak gibt mit der Lösung der Säure eine sich abscheidende, undeutlich kristallisierte Masse, welche sich nach kurzer Zeit unter Gasentwickelung und Gelbfärbung löst. Nach einiger Zeit scheiden

[1]) Das Kristallpulver, von dem wir in der Ankündigung, Ber. **33**, 858, sagten, daß es sich beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Natriumsalzes abscheidet, war daher nicht die Säure, sondern Benzoylsuperoxyd.

sich große, farblose Blätter aus, welche sich als Benzamid erwiesen. Aus Essigester wurden rechtwinklige Tafeln vom Schmelzpunkt 128° erhalten. In der Lösung befindet sich benzoesaures Ammonium. Da Benzoylsuperoxyd in ätherischer Lösung mit konzentriertem Ammoniak beim Stehen über Nacht ebenfalls Benzamid liefert, ist anzunehmen, daß sich in erster Linie ein dem sauren Natriumsalz entsprechendes Ammoniumsalz bildet, welches darauf in Benzoylsuperoxyd, Benzoesäure und Sauerstoff zerfällt.

Das **Baryumsalz** scheidet sich in schwer löslichen Kristallen ab, wenn man die genügend verdünnte Lösung des normalen Natriumsalzes mit Chlorbaryum versetzt. Das aus 5 g Benzoylsuperoxyd dargestellte Natriumsalz wurde mit 400 ccm Wasser in Lösung gebracht und eine Lösung von 5 g Chlorbaryum zugegeben. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich dann das Baryumsalz in konzentrisch gruppierten, spitzen Blättchen aus. Die Analyse des mit Alkohol und Äther gewaschenen und $1^1/_2$ Stunden im Vakuum getrockneten Niederschlages ergab folgende Resultate:

0,3188 g Substanz: 0,4495 g CO_2, 0,0914 g H_2O. — 0,2772 g Substanz: 0,1476 g SO_4Ba.

Da das Verhältnis von Ba : C gut stimmt, scheint die Substanz 1 Mol. Kristallwasser zu enthalten.

$(C_7H_5O_3)_2Ba + H_2O$. Ber. C 39,16, H 2,80, Ba 31,93.
Gef. „ 38,45, „ 3,19, „ 31,31.

Die Beständigkeit ist etwas größer als die des Natriumsalzes, indessen war doch eine Probe nach einwöchentlichem Stehen im Exsiccator vollständig in Baryumbenzoat zersetzt. Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffgehalts wurde daher mit einer frischen, noch nassen Probe gemacht und gleichzeitig der Baryumgehalt ermittelt. Das mit Wasser ausgewaschene, eben bereitete Salz aus 5 g Benzoylsuperoxyd wurde in Essigsäure gelöst, auf $^1/_2$ l verdünnt und abgemessene Quantitäten davon zu den beiden Analysen verwendet.

150 ccm Substanz: 0,3339 g $BaSO_4$.

50 ccm brauchten bei der jodometrischen Titration 18,79 ccm $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung. Daraus berechnet sich das Verhältnis von Baryum zu aktivem Sauerstoff = 1 : 1,967. Die Theorie erfordert 1 : 2.

Die Versuche, die wir mit anderen Metallsalzen anstellten, führten zu keinem bemerkenswerten Resultat. Die Lösung des normalen Natriumsalzes gibt mit Calcium- und Strontiumsalzen weiße, amorphe Fällungen, die sich bald unter Gasentwickelung zersetzen. Mit Magnesiumsalzen: amorpher, in Wasser ziemlich leicht löslicher Niederschlag. Mit Kupfersulfat eine weiße Fällung, die sich bald unter Gasentwickelung zersetzt. Mit Silbernitrat eine graue Fällung von Silberoxyd. Mit Bleiacetat gibt die Säure eine weiße, käsige Fällung. Die mit Soda versetzte Lösung der Säure gibt mit einem Kobaltsalz eine schwarze Fällung von Kobaltoxyd und entwickelt Sauerstoff, verhält sich also wie Chlorkalk.

Verhalten des Benzoylwasserstoffsuperoxyds gegen Benzoylchlorid und gegen Essigsäureanhydrid.

Schüttelt man die Säure mit einer Emulsion von Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat, so entsteht momentan Benzoylsuperoxyd. Essigsäureanhydrid verwandelt die Säure bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Temperaturerhöhung, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, in Benzoylacetylsuperoxyd. Die Reaktion verläuft sehr rasch. Nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge erstarrt das Benzoylacetylsuperoxyd im Kältegemisch und zeigt nach dem Umkristallisieren aus Benzin den Schmelzpunkt 38 bis 39° (Nef 37 bis 38°). Die Substanz wird so in Blättern erhalten und ist identisch mit dem Produkt, welches sich, wie Nef gefunden hat, bei der freiwilligen Oxydation eines Gemisches von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bildet.

Die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft.

Engler[1]) und Bach[2]) haben für die Oxydation organischer Substanzen an der Luft die Theorie aufgestellt, daß 1 Mol. der Substanz sich mit 1 Mol. Sauerstoff verbindet und dann die Hälfte des Sauerstoffs an ein anderes Molekül wieder abgibt. Obgleich sie wegen unvollkommener Kenntnis der in Betracht kommenden Tatsachen den speziellen Fall der Oxydation des Benzaldehyds nicht richtig deuten konnten, gestatten doch ihre Prinzipien, die Erklärung dieses Vorganges auf Grund der oben mitgeteilten Tatsachen in der einfachsten Weise zu geben.

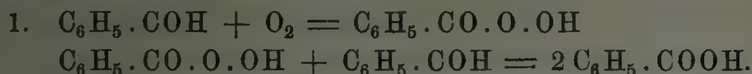
Für die Bildung von Benzoesäure aus Benzaldehyd bei der Oxydation an der Luft stellen wir folgende Theorie auf: 1 Mol. Benzaldehyd verbindet sich mit 1 Mol. Sauerstoff zu Benzoylwasserstoffsuperoxyd. Dieses letztere oxydiert ein zweites Molekül Benzaldehyd zu Benzoesäure, indem es selbst zu Benzoesäure reduziert wird. Das Resultat ist also, daß 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Sauerstoff 2 Mol. Benzoesäure liefern, oder mit anderen Worten, daß 1 Mol. Benzaldehyd 1 At. Sauerstoff verbraucht.

Ist ein anderer Körper zugegen, der von dem Benzoylwasserstoffsuperoxyd leichter oxydiert wird als Benzaldehyd, wie z. B. Indigotinktur, so gibt jedes entstandene Molekül Benzoylwasserstoffsuperoxyd die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an den Indigo ab, indem es selbst zu Benzoesäure reduziert wird. Die Sauerstoffaufnahme ist in diesem Falle also doppelt so groß wie in dem ersteren, der aufgenommene Sauerstoff verteilt sich aber zur Hälfte auf den Benzaldehyd und zur Hälfte auf die Indigotinktur. Setzt man drittens dem Benz-

---

[1]) Ber. 33, 1097. — [2]) Monit. scient. 1897, 479.

aldehyd einen Körper hinzu, der, wie Essigsäureanhydrid, das gebildete Benzoylwasserstoffsuperoxyd in einen indifferenten Körper verwandelt, nämlich in Benzoylacetylsuperoxyd, so nimmt jedes Molekül Benzaldehyd 1 Mol. Sauerstoff auf, also auch doppelt so viel wie bei Anwendung von reinem Benzaldehyd.

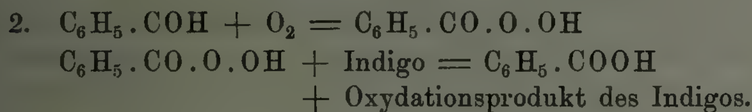


1. $C_6H_5.COH + O_2 = C_6H_5.CO.O.OH$
$C_6H_5.CO.O.OH + C_6H_5.COH = 2\,C_6H_5.COOH.$

Das Verhältnis von Benzaldehyd zu dem aufgenommenen Sauerstoff ist daher



$$2\,C_6H_5.COH : O_2.$$

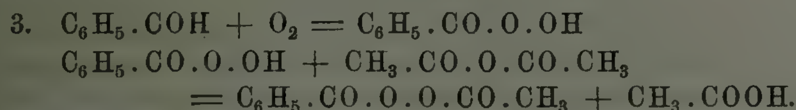


2. $C_6H_5.COH + O_2 = C_6H_5.CO.O.OH$
$C_6H_5.CO.O.OH + \text{Indigo} = C_6H_5.COOH$
$+$ Oxydationsprodukt des Indigos.

Das Verhältnis von Benzaldehyd zu dem aufgenommenen Sauerstoff ist daher



$$C_6H_5.COH : O_2.$$



3. $C_6H_5.COH + O_2 = C_6H_5.CO.O.OH$
$C_6H_5.CO.O.OH + CH_3.CO.O.CO.CH_3$
$= C_6H_5.CO.O.O.CO.CH_3 + CH_3.COOH.$

Das Verhältnis von Benzaldehyd zu dem aufgenommenen Sauerstoff ist daher



$$C_6H_5.COH : O_2.$$

In dem Folgenden sind die Beweise für die Richtigkeit dieser Theorie zusammengestellt.

I. Beweis, durch quantitative Bestimmung des aufgenommenen Sauerstoffs.

ad 1. Jorissen[1]) fand, daß die Quantität Sauerstoff, welche eine bestimmte Menge Benzaldehyd absorbiert, einem Atom pro Molekül entspricht.

ad 2. Derselbe[2]) stellte fest, daß bei der Autoxydation des Benzaldehydes bei Gegenwart von Indigotinktur von dem Benzaldehyd ebenso viel Sauerstoff aufgenommen, wie an den Indigo abgegeben wird.

Nach der oben entwickelten Theorie verwandelt sich der Benzaldehyd in Benzoylwasserstoffsuperoxyd und oxydiert dann die Indigolösung. Man muß daher zu demselben Resultat kommen, wenn man fertig gebildetes Benzoylwasserstoffsuperoxyd auf Indigotinktur oder auf angesäuerte Jodkaliumlösung wirken läßt. Letztere Bestimmung führt, wie in dem experimentellen Teil angegeben worden ist, zu einem mit Jorissens Versuch übereinstimmenden Resultat.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 44. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 47.

ad 3. Engler und Wild[1]), sowie Jorissen[2]) haben die von Benzaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid aufgenommene Quantität Sauerstoff gemessen und doppelt so groß gefunden, wie bei Anwendung von reinem Benzaldehyd.

II. Beweis. Bei der Oxydation des Benzaldehyds bildet sich vorübergehend Benzoylwasserstoffsuperoxyd.

Es ist Nef[3]) gelungen, bei der Autoxydation eines Gemisches von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid das Benzoylwasserstoffsuperoxyd in Form von Benzoylacetylsuperoxyd abzufangen, ohne daß Benzoylsuperoxyd gebildet wird. Die Angabe von Erlenmeyer jun.[4]), welcher diesen Versuch zuerst angestellt hat, daß hierbei Benzoylsuperoxyd entsteht, ist nicht richtig, obgleich sie von Jorissen[5]) bestätigt und gegen Nef[6]) verteidigt wird. Wir haben uns durch einen eigenen Versuch überzeugt, daß Nef Recht hat, und sind in der Lage, den Grund für die Verschiedenheit der Resultate anzugeben. Verflüssigt man nämlich das Benzoylacetylsuperoxyd, z. B. durch Zusatz von einigen Tropfen Äther, so wird dasselbe von Sodalösung in einigen Minuten in Benzoylsuperoxyd umgewandelt. Offenbar wird hierbei das Benzoylacetylsuperoxyd zunächst verseift und dann das gebildete Benzoylwasserstoffsuperoxyd, wie oben angegeben, von dem Alkali in Benzoylsuperoxyd verwandelt, wobei der Umstand, daß ersteres sich im statu nascendi befindet, an einer viel reichlicheren Bildung des Benzoylsuperoxyds schuld sein mag. Nef hat zwar auch schon diese Reaktion beobachtet, gibt aber an, daß sie sehr langsam erfolge, wahrscheinlich weil er festes Benzoylacetylsuperoxyd angewendet hat. Der Unterschied in den Resultaten ist daher dadurch herbeigeführt worden, daß Nef das ursprüngliche Produkt nur kurze Zeit mit Sodalösung behandelt hat, während Erlenmeyer und Jorissen die Einwirkung so lange haben dauern lassen, bis das gut kristallisierende Benzoylsuperoxyd gebildet war.

III. Beweis. Ein Gemisch von je einem Molekulargewicht Benzaldehyd und Benzoylwasserstoffsuperoxyd verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten in reine Benzoesäure.

Übergießt man festes Benzoylwasserstoffsuperoxyd mit der berechneten Menge Benzaldehyd, so löst sich dasselbe auf. Nach kurzer Zeit tritt Erwärmung ein, und es erstarrt die Flüssigkeit nach wenigen Minuten zu einer festen Masse von reiner Benzoesäure. Dieser Vor-

[1]) Ber. 30, 1679. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 54. — [3]) Lieb. Ann. 298, 280. — [4]) Ber. 27, 1959. — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 54. — [6]) Centralblatt 1898, II, 1094.

gang findet also auch bei der Autoxydation des Benzaldehyds statt, und der verhältnismäßig langsame Verlauf desselben erklärt die bei der Autoxydation des Benzaldehyds auftretenden eigentümlichen Erscheinungen. Der an der Luft sich oxydierende Benzaldehyd enthält, so lange die Oxydation dauert, stets geringe Mengen von unverändertem Benzoylwasserstoffsuperoxyd, welches sich durch die Einwirkung auf Jodkalium nachweisen läßt. Diese Mengen sind aber stets nur gering, weil das gebildete Oxydationsprodukt schnell wieder von dem überschüssigen Benzaldehyd zerstört wird. Der Vorgang entspricht also ganz den Anschauungen von Engler[1]), dessen Worte wir hier wiederholen wollen, weil wir den eigentümlichen Verlauf der Reaktion nicht besser schildern könnten:

„Es hängt nur von der relativen Geschwindigkeit des Verlaufes der beiden Reaktionen ab, ob man das Superoxyd beobachten kann oder nicht. Verläuft der primäre Prozeß (Superoxydbildung) rascher als der sekundäre (weitere Oxydationswirkungen), so wird man das Superoxyd wahrnehmen, im anderen Fall entgeht das rasch wieder verschwindende Superoxyd unserer Beobachtung."

Diese Theorie Englers erklärt auch die Bildung von Benzoylacetylsuperoxyd bei dem Erlenmeyerschen Versuch. Das Essigsäureanhydrid wirkt viel schneller auf das Benzoylwasserstoffsuperoxyd ein als der Benzaldehyd, und das gebildete Superoxyd ist ohne Einwirkung auf Benzaldehyd. Es kann daher, wie Nef (l. c.) angegeben hat, die Bildung des Benzoylacetylsuperoxyds unter Umständen vollkommen glatt verlaufen.

Was die Erklärung betrifft, die Engler[2]) für die Autoxydation des Benzaldehyds gibt, so halten wir dieselbe zwar nicht für zutreffend, wollen aber auf eine Diskussion nicht näher eingehen, weil wir überzeugt sind, daß Engler selber nach Kenntnisnahme der von uns aufgefundenen Tatsachen unserer Theorie beipflichten wird. Dasselbe gilt von den von Bach[3]) und Nef[4]) aufgestellten Hypothesen.

---

250. Mit Victor Villiger: Über die Nomenklatur der Superoxyde und die Superoxyde der Aldehyde.

(München; Ber. 33, 2479 [1900].)

Nomenklatur der Superoxyde.

Nachdem man jetzt einen Überblick über die wichtigsten Formen der Superoxyde gewonnen hat, ist es an der Zeit, einen Vorschlag für die Nomenklatur dieser Verbindungen zu machen, da die Namengebung bisher nicht nach einem einheitlichen Prinzip erfolgte.

---

[1]) Ber. 33, 1100. — [2]) Ber. 33, 1103. — [3]) Moniteur scientifique 1897, 485. — [4]) Lieb. Ann. 298, 280.

Wir lehnen uns dabei soviel wie möglich an die gebräuchliche Nomenklatur an, kürzen aber die Bezeichnung „Wasserstoffsuperoxyd“ ab, indem wir es „Hydroperoxyd“ nennen. Der Name „Perschwefelsäure“ und „Persulfat“ wird als eingebürgert beibehalten; das Benzoylwasserstoffsuperoxyd erhält den Namen „Benzopersäure“.

Den „Hydroxyden“ entsprechen die Hydroperoxyde, den „Oxyden“ die „Peroxyde“. Man begegnet bei dieser Nomenklatur der Schwierigkeit, daß der Klassenname für die Perschwefelsäure und die Carosche Säure derselbe, nämlich „Persäure“ wird; wir schlagen daher vor, die Bezeichnung „Perschwefelsäure“ als eine Abkürzung für „Peroxydschwefelsäure“ zu betrachten und daher zu sagen: die Säure des Kaliumpersulfats gehört in die Klasse der Peroxydsäuren, die des Caroschen Reagens in die der Persäuren.

Ferner teilen wir mit, daß die Phtalmonopersäure und die Peroxydphtalsäure von uns dargestellt worden sind und demnächst näher beschrieben werden sollen. Einen Namen für das einfache Peroxyd des Acetons haben wir nicht in die Tabelle aufgenommen, weil es uns nicht gelungen ist, einen Körper dieser Klasse darzustellen. Man kann es übrigens im Einklang mit den anderen Namen als „Acetonperoxyd“ bezeichnen.

Wir können übrigens diese einleitenden Bemerkungen nicht schließen, ohne zu erwähnen, daß Herr Bodländer[1]), wie wir erst nachträglich gesehen haben, die Existenz der Benzopersäure und ihre Rolle bei der Autoxydation des Benzaldehyds auf Grund der früheren Versuche in hypothetischer Weise vorausgesagt hat, und freuen uns, daß die Tatsachen ihm Recht gegeben haben.

Formeln	Alter Name	Neuer Name
H_2O_2	Wasserstoffsuperoxyd	Hydroperoxyd
$C_6H_5CO.O_2H$	Benzoylwasserstoffsuperoxyd	Benzopersäure
$C_6H_5CO.O_2.COC_6H_5$	Benzoylsuperoxyd	Benzoperoxyd
$HO.SO_2.O_2H$	Carosche Säure	Sulfomonopersäure
$HO.SO_2.O_2.SO_2.OH$	Perschwefelsäure	Perschwefelsäure
$HO.CO.C_6H_4.CO.O_2H$	—	Phtalmonopersäure
$HOOC.C_6H_4.CO.O_2.CO.C_6H_4.COOH$	—	Peroxydphtalsäure
$CCl_3.CH(OH).O_2H$	—	Chloralhydroperoxyd

[1]) Über langsame Verbrennung. Ahrens' Sammlung chemischer Vorträge, 3, 470 (1899).

Formeln	Alter Name	Neuer Name
$CCl_3.CH(OH).O_2.(OH)CH.CCl_3$.	—	Dichloralperoxydhydrat
$C_6H_5.CH(OH).O_2.(OH)CH.C_6H_5$.	Diphenylformalsuperoxydhydrat (Nef)	Dibenzalperoxydhydrat
$C_6H_5.CH<^{O_2}_{O_2}>CH.C_6H_5$	—	Dibenzaldiperoxyd
$CH_2(OH).O_2.CH_2(OH)$	Formalsuperoxydhydrat	Diformalperoxydhydrat
$(CH_3)_2C<^{O_2}_{O_2}>C(CH_3)_2$	Polymeres Acetonsuperoxyd	Diacetondiperoxyd
$[(CH_3)_2C.O_2]_3$	Tricykloacetonsuperoxyd (Wolffenstein)	Triacetontriperoxyd

Die Superoxyde der Aldehyde.

Von Superoxyden der Aldehyde waren bisher nur zwei bekannt, eine Formaldehydverbindung von Legler[1]) und ein Benzaldehydderivat von Nef[2]).

Wir haben gefunden, daß die Aldehyde sich dem Wasserstoffsuperoxyd und dem Caroschen Reagens gegenüber ähnlich wie die Ketone verhalten. Wasserstoffsuperoxyd zeigt, wie schon Nef beobachtet hat, keine besondere Neigung, Aldehyde zu oxydieren; Sulfomonopersäure (Carosche Säure) gibt mit Aldehyden und Ketonen je nach den Bedingungen Superoxyde oder Oxydationsprodukte.

Superoxyde des Chlorals.

Dichloralperoxydhydrat.

Diese Verbindung bildet sich direkt aus Chloral und Wasserstoffsuperoxyd.

Zu einer ätherischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, welche durch Ausäthern einer konzentrierten Lösung und Trocknen mit Natriumsulfat bereitet war, wurde ein kleiner Überschuß von Chloral gebracht. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieb eine sirupöse Masse, welche bei Anwendung von 5 g Chloral in 24 Stunden zu einer harten, kristallinischen Masse erstarrte.

Dieselbe Substanz erhält man bequemer durch Anwendung der Caroschen Säure.

5 g Chloral wurden zu einer kalten Mischung von 10 g Kaliumpersulfat und 50 g Schwefelsäurehydrat hinzugefügt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die nach kurzer Zeit beginnende Kristall-

[1]) Ber. 14, 602; 18, 3343; Lieb. Ann. 217, 383. — [2]) Lieb. Ann. 298, 292.

abscheidung ist nach 3 Stunden beendet. Man gießt nun auf Eis, nimmt die Substanz mit Äther auf, trocknet und verjagt den Äther im Vakuum. Zur Entfernung von Chloralhydrat wurde die Masse mit Wasser verrieben und auf Ton getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Fällen der Lösung in möglichst wenig Äther mit Benzin und Umkristallisieren aus warmem Benzol. Dieselbe machte Schwierigkeiten, da erst nach vielen Versuchen eine Substanz von bestimmter Zusammensetzung erhalten wurde.

Aus Benzol oder Chloroform kristallisiert die Substanz in sechsseitigen Blättern oder Tafeln vom Schmelzpunkt 122°. Beim Schmelzen findet zugleich Zersetzung unter starker Gasentwickelung statt, weshalb der Schmelzpunkt je nach der Art des Erhitzens um einige Grade verschieden gefunden wird. Die Substanz liefert eine Kristallätherverbindung. Wenn man sie im trockenen Zustande mit Äther übergießt, backt sie unter schwacher Erwärmung zu einer Kristallmasse zusammen, die sich in mehr Äther leicht löst. Beim freiwilligen Verdunsten kristallisiert die Ätherverbindung in langen Prismen aus, die an der Luft sehr rasch unter Ätherverlust verwittern. Die Analyse ergab einen Äthergehalt von 1 Mol.

2,5682 g Substanz verloren beim Stehen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz 0,4427 g an Gewicht.

$C_4H_4Cl_6O_4 + C_4H_{10}O$. Verlust: Ber. 18,38. Gef. 17,24.

Die Analyse der aus Benzol umkristallisierten Substanz ergab folgende Werte:

0,3168 g Substanz: 0,1771 g CO_2, 0,0411 g H_2O. — 0,2616 g Substanz: 0,6785 g AgCl.

$C_4H_4Cl_6O_4$. Ber. C 14,59, H 1,22, Cl 64,74.
Gef. „ 15,25, „ 1,44, „ 64,16.

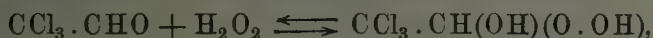
Trotzdem der Kohlenstoffgehalt bei dieser und vielen anderen Analysen immer etwas zu hoch gefunden wurde, geht doch aus der weiter unten angegebenen Molekulargewichtsbestimmung, sowie aus der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs hervor, daß der Substanz keine andere Formel zukommen kann. Aus der Analyse leitet sich nämlich die Formel $CCl_3.CH<\substack{O\text{——}O\\OH\ \ HO}>CH.CCl_3$ ab, welche einem Gehalt von 4,96 Proz. an aktivem Sauerstoff entspricht. Zur Bestimmung desselben wurde die Substanz durch Übergießen mit wenig Natriumbicarbonatlösung in Lösung gebracht und das dabei gebildete Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat titriert, von dem 1 ccm gerade 1 mg Wasserstoffsuperoxyd entsprach.

0,1609 g Substanz: 16,6 ccm Permanganatlösung.

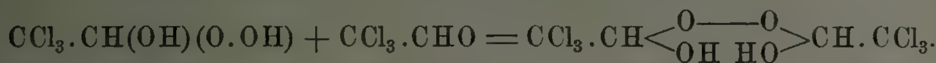
$C_4H_4Cl_6O_4$. Ber. act. O 4,96. Gef. act. O 4,86.

In Alkohol, Äther, Essigester und Eisessig löst die Substanz sich leicht, schwieriger in Benzol und Chloroform. Aus der Chloroformlösung wird sie durch Benzin in sechsseitigen Tafeln gefällt, aus der ätherischen Lösung als Ätherverbindung in Nadeln.

Bringt man wasserfreies Chloral und wasserfreies Wasserstoffsuperoxyd in ätherischer Lösung zusammen, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers, wie oben angegeben, eine sirupöse Masse, welche zwar nicht untersucht werden konnte, von der man aber wohl mit Sicherheit annehmen darf, daß sie die dem Chloralhydrat entsprechende additionelle Verbindung, das Chloralhydroperoxyd, $CCl_3.CH(OH)(O.OH)$, darstellt. Bei längerem Verweilen im Vakuum entsteht das Dichloralperoxydhydrat, dessen Bildung sich erklären läßt, wenn man annimmt, daß ein Molekül der additionellen Verbindung in Wasserstoffsuperoxyd und Chloral dissoziiert, und daß letzteres sich dann mit einem Molekül des noch unzersetzten Körpers verbindet:



$$CCl_3.CHO + H_2O_2 \rightleftarrows CCl_3.CH(OH)(O.OH),$$



$$CCl_3.CH(OH)(O.OH) + CCl_3.CHO = CCl_3.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O\text{——}O}{OH\quad HO}{>}CH.CCl_3.$$

Dieselbe Reihe von Zersetzungen erleidet der Körper langsam bei der Berührung mit Wasser, augenblicklich bei der Behandlung mit Natriumbicarbonat oder -acetat. In Wasser ist die Substanz so gut wie unlöslich und wird aus einer konzentrierten alkoholischen Lösung dadurch in sechsseitigen Tafeln gefällt. Läßt man aber die zerriebene Substanz 2 bis 3 Stunden stehen, so löst sie sich vollkommen auf, und man findet in der Lösung nur Chloralhydrat und Wasserstoffsuperoxyd. Äthert man ferner die angesäuerte Lösung in Natriumbicarbonat aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Chloralhydrat und eine Spur der neuen Verbindung, die ihre Entstehung offenbar einer geringen Menge von vom Äther aufgenommenem Wasserstoffsuperoxyd verdankt. Diese leichte Abspaltung von Wasserstoffsuperoxyd steht übrigens nicht vereinzelt da, da die Sulfomonopersäure und die Benzopersäure in alkalischer Lösung dasselbe Verhalten zeigen.

Bemerkenswert ist, daß die additionelle Verbindung keine Neigung zu besitzen scheint, durch Wasserabspaltung ein inneres Chloralperoxyd, $CCl_3.CH(O_2)$, zu bilden. Überhaupt ist uns die Existenz oder wenigstens die Bildung von derartigen einfachen Peroxyden bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen äußerst zweifelhaft geworden. Wir müssen nämlich das, was wir[1]) über die einfachen Superoxyde der Ketone gesagt haben, als irrtümlich zurücknehmen. Die stechend riechenden, Jodkalium bräunenden und explodierenden Substanzen, die man bei der Behandlung des Diäthyl- und Dipropylketons mit dem Caroschen Reagens, sowie bei der Zersetzung des Diacetondiperoxyds mit konzentrierter Schwefelsäure erhält, sind offenbar nur Persäuren, entstanden durch Sprengung der Ketone, oder auch gebildet durch Oxydation der als Lösungsmittel zugesetzten Essigsäure, welche durch das Carosche Reagens mit Leichtigkeit in Acetopersäure verwandelt wird. Zu diesem

[1]) Ber. **33**, 125.

Irrtum sind wir durch den Umstand verleitet worden, daß wir damals die Eigenschaften der Persäuren noch nicht kannten und namentlich nicht wußten, daß dieselben von Natriumcarbonat nicht, wohl aber von Natronlauge aufgenommen werden. Als wir nun die vermeintlichen Peroxyde mit Natronlauge schüttelten, verschwand der Geruch augenblicklich und die Lösung zeigte alle Eigenschaften, welche den Persäuren zukommen.

Eigentümlich ist das Verhalten des Dichloralperoxydhydrats gegen Jodkaliumlösung. Übergießt man die trockene Substanz mit der letzteren, so entwickelt sich stürmisch Sauerstoff unter Abscheidung von wenig Jod.

Superoxyde des Acetaldehyds.

1 g reines 10 proz. Wasserstoffsuperoxyd wurde mit 2 g Schwefelsäurehydrat gemischt und bei 0° 0,1 g Acetaldehyd zugesetzt. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich bald eine ölige Verbindung ab; erwärmt man jetzt, bis sich reichlich Dämpfe von Aldehyd entwickeln, und kühlt dann rasch mit Eis, so verwandelt sich das Öl in eine Kristallmasse, welche sehr flüchtig ist, unter 100° schmilzt und beim Schlagen oder Erhitzen sehr heftig explodiert. Wir sind geneigt anzunehmen, daß die ölige Substanz der obigen Chloralverbindung entspricht und ein Diacetaldehydperoxydhydrat, die Kristalle ein Diacetaldehyddiperoxyd sind, haben aber die Untersuchung derselben wegen ihrer unangenehmen Eigenschaften nicht weiter fortgesetzt.

Superoxyde des Benzaldehyds.

Dibenzaldiperoxyd.

50 g Wasserstoffsuperoxyd von 2,6 Proz. wurden mit 50 g Alkohol und 200 g Schwefelsäurehydrat gemischt und unter Kühlung mit Eiswasser 7,5 g Benzaldehyd mit einem Male zugegeben. Die Flüssigkeit trübt sich beim Umschütteln milchig, wird aber nach einiger Zeit unter Abscheidung eines Kristallpulvers wieder klar. Die Substanz wurde nach dem Abfiltrieren durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol und Fällen der Chloroformlösung mit Methylalkohol gereinigt. Die Ausbeute betrug 40 Proz. des angewendeten Benzaldehyds. Die Substanz ist in warmem Chloroform, Essigester, Eisessig usw. ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in Prismen oder Nadeln ab. In Alkohol und Ligroin sehr schwer, etwas leichter in Äther löslich, dagegen unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 202° unter Gasentwickelung. Die Analyse führte zu der Formel eines Dibenzaldiperoxyds, ebenso die weiter unten angegebene Molekulargewichtsbestimmung.

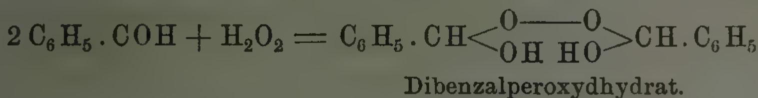
0,2091 g Substanz: 0,5255 g CO_2, 0,0931 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. C 68,85, H 4,92.

Gef. „ 68,54, „ 4,95.

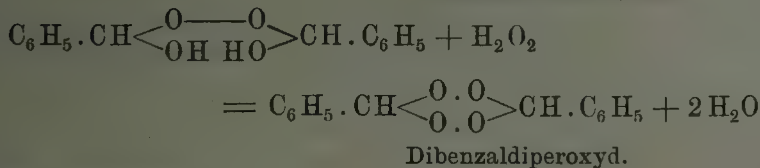
Nef[1]) hat durch Zusammenbringen von Benzaldehyd mit reinem Wasserstoffsuperoxyd eine Substanz dargestellt, welche in der Zusammensetzung und den Eigenschaften vollständig der obigen Chloralverbindung entspricht, welche er Diphenylformalhyperoxydhydrat nennt, einen Namen, den wir zu Dibenzalperoxydhydrat vereinfacht haben.

Die Beziehungen der Nefschen Substanz zu der unserigen ergeben sich aus folgenden Formeln:



$$2\,C_6H_5.COH + H_2O_2 = C_6H_5.CH{<}^{O\text{——}O}_{OH\;\;HO}{>}CH.C_6H_5$$

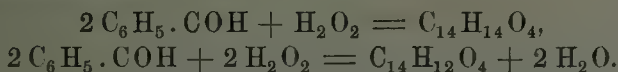
Dibenzalperoxydhydrat.



$$C_6H_5.CH{<}^{O\text{——}O}_{OH\;\;HO}{>}CH.C_6H_5 + H_2O_2$$
$$= C_6H_5.CH{<}^{O.O}_{O.O}{>}CH.C_6H_5 + 2\,H_2O$$

Dibenzaldiperoxyd.

Oder in Bruttoformeln:

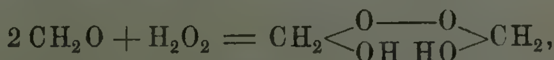


$$2\,C_6H_5.COH + H_2O_2 = C_{14}H_{14}O_4,$$
$$2\,C_6H_5.COH + 2\,H_2O_2 = C_{14}H_{12}O_4 + 2\,H_2O.$$

Die Nefsche Substanz ist daher ein Zwischenprodukt und wird aller Wahrscheinlichkeit nach bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und bei Gegenwart von Schwefelsäure in die unserige übergehen. Die erstere ist wie die Chloralverbindung äußerst labil und zerfällt mit Leichtigkeit in die Komponenten; unsere Verbindung ist dagegen, als cyklische, ebenso beständig wie das analoge Diacetondiperoxyd.

Die Superoxyde des Formaldehyds.

Nef[2]) hat die Ansicht aufgestellt, daß die von Legler[3]) durch Verdunsten der Produkte, welche bei der langsamen Verbrennung des Äthers entstehen, dargestellte Substanz eine nach der Gleichung:



$$2\,CH_2O + H_2O_2 = CH_2{<}^{O\text{——}O}_{OH\;\;HO}{>}CH_2,$$

gebildete additionelle Verbindung von Formaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd ist, die er Formalhyperoxydhydrat (Diformalperoxydhydrat) genannt hat. Wir haben keinen Grund, an der Richtigkeit dieser Annahme zu zweifeln, welche das Verhalten des Formaldehyds dem des Chlorals und Benzaldehyds an die Seite stellt, und wollen nur noch eine neue Methode zur Darstellung der von Legler durch Einwirkung von Ammoniak auf seine Substanz erhaltenen Verbindung mitteilen, welche letztere sehr leicht zugänglich macht.

---

[1]) Lieb. Ann. **298**, 292. — [2]) Lieb. Ann. **298**, 292, 328. — [3]) Ber. **14**, 602; **18**, 3343; Lieb. Ann. **217**, 383.

Hexamethylentriperoxyddiamin.
(Hexaoxymethylendiamin von Legler.)

Legler hat diesen Körper durch Behandlung seines Hexaoxymethylenhyperoxyds, welches wir nach Nefs Vorgang als Diformalperoxydhydrat bezeichnen, erhalten. Sehr leicht erhält man ihn direkt aus Formaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd nach folgendem Verfahren.

50 g schwefelsaures Ammoniak werden in ebenso viel gewöhnlichem, käuflichem Wasserstoffsuperoxyd (etwa 3 proz.) in der Wärme gelöst, filtriert und bei 55° mit 5 g 40 proz. Formaldehyd versetzt. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich eine reichliche Menge eines weißen Pulvers aus, das nach halbstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Zur Analyse wurde reines, nur eine Spur Schwefelsäure enthaltendes Wasserstoffsuperoxyd angewendet. Die Zahlen stimmen genügend mit der Zusammensetzung der Substanz von Legler.

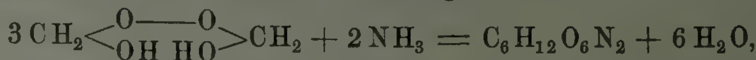
0,2072 g Substanz: 0,2564 g CO_2, 0,1204 g H_2O. — 0,1713 g Substanz: 21,1 ccm N (18,5°, 714,5 mm).

$C_6H_{12}O_6N_2$. Ber. C 34,61, H 5,77, N 13,46.
Gef. „ 33,75, „ 6,46, „ 13,38.

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde ermittelt durch Stehenlassen der Substanz mit angesäuerter Jodkaliumlösung, bis alles in Lösung gegangen war, und Titrieren des abgeschiedenen Jods. Da die Operation etwa 6 Stunden dauerte, wurde gleichzeitig durch einen blinden Versuch die Menge von freiwillig ausgeschiedenem Jod bestimmt und diese von ersterer abgezogen.

0,0859 g Substanz brauchten 25,05 ccm einer $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung, entsprechend 23,33 Proz. an aktivem Sauerstoff.
Aus der Formel berechnen sich 23,06 Proz.

Der Leglersche Körper entsteht aus dem Diformalperoxydhydrat und Ammoniak nach folgender Gleichung:



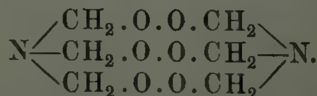
$$3\,CH_2{<}{}^{O\text{——}O}_{OH\ HO}{>}CH_2 + 2\,NH_3 = C_6H_{12}O_6N_2 + 6\,H_2O,$$

indem die 6 Hydroxyle mit dem Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser austreten, genau ebenso, wie dies bei der Bildung des Hexamethylentetramins aus Formaldehydhydrat und Ammoniak stattfindet:



$$6\,CH_2(OH)_2 + 4\,NH_3 = C_6H_{12}N_4 + 12\,H_2O.$$

Die Zusammensetzung des Hexamethylentriperoxyddiamins wird daher durch folgendes Formelbild verdeutlicht:



$$N \begin{cases} CH_2.O.O.CH_2 \\ CH_2.O.O.CH_2 \\ CH_2.O.O.CH_2 \end{cases} N.$$

Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, läßt sich jedoch aus heißem Eisessig, Benzol, Chloroform und Essigester umkristallisieren und kommt beim Abkühlen in rhombischen Täfelchen

heraus. Legler gibt an, daß die Substanz beim Erhitzen lebhaft verpufft; wir fanden, daß sie beim Erhitzen, beim Reiben und beim Schlag so heftig explodiert wie salpetersaures Diazobenzol und daher sehr vorsichtig gehandhabt werden muß.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht die Substanz in Lösung unter Bildung von Ammoniak, Wasserstoffsuperoxyd und Formaldehyd.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Diese Bestimmungen wurden für Dichloralperoxydhydrat, Dibenzaldiperoxyd und Hexamethylentriperoxyddiamin in Nitrobenzollösung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt. Die Konstante für das angewendete Nitrobenzol wurde durch Versuche mit reinem Naphtalin festgestellt. Die Resultate sind befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß die Substanzen sehr schwer löslich sind und die Chloralverbindung außerdem noch sehr unbeständig ist.

Durch Versuche mit Naphtalin wurde für das verwendete Nitrobenzol die Konstante 72,6 ermittelt.

	Nitrobenzol g	Substanz g	p	c	$72{,}6 \cdot \frac{p}{c}$	m (ber.)
Dichloralperoxydhydrat, $C_4H_4Cl_6O_4$	23,95	0,2461	1,028	0,243°	307,1	320
		0,4446	1,856	0,438°	307,6	
Dibenzaldiperoxyd, $C_{14}H_{12}O_4$	32,02	0,1011	0,316	0,114°	201,2	244
		0,2315	0,723	0,245°	214,2	
Hexamethylentriperoxyddiamin, $C_6H_{12}O_6N_2$	33,06	0,0804	0,243	0,097°	181,9	208

251. Mit Victor Villiger: Über die Einwirkung des Permanganats auf Wasserstoffsuperoxyd und auf die Carosche Säure.

(München; Ber. 33, 2488 [1900].)

Der Berthelotsche Versuch.

In der Abhandlung über Benzoylwasserstoffsuperoxyd haben wir[1]) auf Grund eines Versuches von Berthelot[2]) die Ansicht desselben, daß die Reduktion des Permanganats durch eine vorübergehende Bildung

[1]) Ber. 33, 1711. — [2]) Ann. chim. phys. [5] 21, 176.

von Wasserstofftrioxyd zu erklären sei, zur Deutung des Verhaltens der Derivate des Wasserstoffsuperoxyds benutzt.

Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes haben wir diesen Versuch wiederholt, sind aber nicht imstande gewesen, ihn zu bestätigen.

Berthelot vermischte eine 2 proz. Permanganatlösung mit dem gleichen Volumen einer Schwefelsäure, welche auf 1 Mol. Schwefelsäure 3 Mol. Wasser enthielt, und brachte die auf — 12⁰ abgekühlte Flüssigkeit zu einem mit dem gleichen Volumen obiger Schwefelsäure versetzten und auf dieselbe Temperatur gebrachten 0,53 proz. Wasserstoffsuperoxyd, bis keine Entfärbung mehr eintrat, und zwar ließ er das Permanganat schnell und dann tropfenweise zufließen. Er sagt dann ferner: „Cette décoloration a lieu sans qu'il se produise d'effervescence. Si le ballon est retiré du mélange réfrigérant, il ne tarde pas à se développer une vive ébullition. La liqueur, une fois ramenée à la température ordinaire, n'agit plus ni sur le permanganate de potasse, ni sur l'iodure de potassium, ni sur l'acide sulfureux. Elle retient cependant encore une dose notable d'oxygène dissous, qui se dégage par l'agitation, à la façon d'un gaz en solution sursaturée. Il résulte de ces faits que la reaction du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée, dans des liqueurs fortement acides, donne naissance à un composé incolore, stable à — 12⁰ dans le milieu où il s'est produit, mais qui se détruit en dégageant de l'oxygène, dès qu'il est ramené à la température ordinaire. Les deux composants le forment suivant une proportion telle qu'ils contiennent l'un et l'autre la même dose d'oxygène actif et la totalité de cet oxygène devient libre pendant le réchauffement. Quelle est la nature de ce composé instable et suroxydé?“ Berthelot beantwortet diese Frage damit, daß diese Substanz wahrscheinlich das Wasserstofftrioxyd H_2O_3 ist.

Beim Durchlesen der Beschreibung dieses Versuches fällt schon auf. daß Berthelot sich nur auf den bloßen Augenschein beschränkt und die Entwickelung des Sauerstoffs nicht durch das Auffangen desselben verfolgt hat. Der Gedanke liegt daher nahe, daß es sich bei seinem Versuche nur um eine Übersättigungserscheinung handelt.

Mit Gasen übersättigte Flüssigkeiten verlieren in der Ruhe das Gas äußerst langsam, bewegt man sie aber gelinde, so wird der Zustand der Übersättigung schneller aufgehoben, und es findet eine allmählich abnehmende Gasentwickelung statt. Wenn nun in dem von Berthelot dargestellten Gemisch eine bei — 12⁰ beständige Verbindung H_2O_3 befindlich wäre, so dürfte bei dieser oder bei einer noch niedriger gelegenen Temperatur beim gelinden Bewegen keine erhebliche Gasentwickelung eintreten, während bei gewöhnlicher Temperatur die Flüssigkeit sich wie eine übersättigte Sauerstofflösung verhalten müßte.

Wir fanden nun, daß, wenn man bei dem Berthelotschen Versuch die Flüssigkeit gelinde bewegt und das entwickelte Sauerstoffgas auffängt, die Geschwindigkeit der Entwickelung bei — 16⁰ und bei + 15⁰ in ganz ähnlicher Weise verläuft, nur in der Kälte begreiflicherweise

etwas langsamer. Beim Zufließen der Permanganatlösung findet auch bei — 16° eine sehr lebhafte Gasentwickelung statt, dieselbe hörte bei zwei unter gleichen Umständen angestellten Versuchen bei — 16° nach etwa 20 Minuten, bei + 15° nach etwa 10 Minuten auf, und beide Versuche ergaben dieselbe, der Theorie entsprechende Menge Sauerstoff.

Der Berthelotsche Versuch beruht daher auf einer Übersättigungserscheinung, und es verliert dadurch die Hypothese von der Existenz eines Wasserstofftrioxyds die experimentelle Grundlage.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Ein 100 ccm enthaltender Erlenmeyer-Kolben wurde mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes mit einem Tropftrichter und einem Gasleitungsrohr versehen, welches gestattete, das entwickelte Gas über Wasser aufzufangen. Der Kolben wurde mit 40 ccm einer Mischung gleicher Volumen von reinem, 0,5 proz. Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure ($SO_4H_2 + 3\,H_2O$) beschickt, auf — 16° abgekühlt und eine vorsichtig unter Eiskühlung dargestellte Mischung von gleichen Volumen 2 proz. Permanganatlösung und derselben Schwefelsäure nach vorheriger Abkühlung auf — 16° anfangs schnell, dann tropfenweise zugegeben, bis die rote Farbe nicht mehr verschwand. Durch einen besonderen Versuch wurde konstatiert, daß der Umstand, ob die Flüssigkeit ganz farblos geblieben oder schwach rosa gefärbt ist, keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausübt. Die Flüssigkeit wurde während der ganzen Dauer des Versuchs mit der Hand in kreisförmiger Bewegung erhalten und das entwickelte Gasvolumen von Minute zu Minute gemessen. Bei einer Temperatur von + 15° wurde genau ebenso verfahren. Nach Abzug des Volumens der eingeführten Flüssigkeit erhielten wir folgende Werte für das Volumen des entwickelten Sauerstoffs als unmittelbares Resultat der Ablesung:

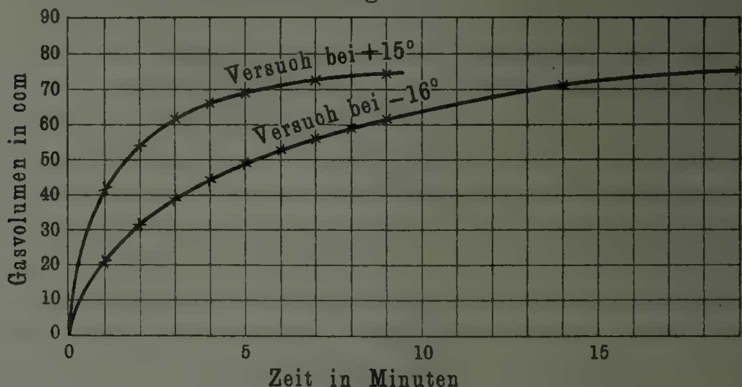
Minuten	ccm Sauerstoff	
	Versuch bei — 16°	Versuch bei + 15°
1	21,5	42
2	32	55
3	38,5	61,5
4	44	66,5
5	48,5	68,5
6	53	71
7	56	72,5
8	58,5	73
9	60	73,5
10	62,5	—

Minuten	ccm Sauerstoff
	Versuch bei — 16°
11	64,5
12	66,5
13	68,5
14	70,5
15	71,5
16	72,5
17	73,5
18	74
19	75,5

Der Endwert betrug bei dem Versuch bei — 16°, auf die Normalbedingungen reduziert, 65,0 ccm, bei dem Versuch bei + 15° 64,1 ccm, während sich theoretisch aus dem angewandten Wasserstoffsuperoxyd

65.9 ccm entwickeln können. Man sieht hieraus, daß die ganze, der Theorie entsprechende Menge Sauerstoff bei — 16° in 20 Minuten entwickelt wird, was die Annahme eines bei dieser Temperatur beständigen Wasserstofftrioxyds ausschließt.

Fig. 4.



Trägt man die Minuten auf der Abscissen- und die Cubikcentimeter entwickelten Sauerstoffs auf der Ordinatenachse auf, so erhält man ein deutliches Bild von der Geschwindigkeit der Entwickelung. Die Kurven, welche dem Versuch bei — 16° und + 15° entsprechen, gleichen sich völlig, nur ist die erstere begreiflicherweise etwas gestreckter.

Der Bachsche Versuch.

Bach[1]) hat jüngst Versuche über die Einwirkung von Permanganat auf die Caro sche Säure veröffentlicht, welche ihm dafür zu sprechen scheinen, daß in letzterer Wasserstofftetraoxyd enthalten sei.

Wir haben seine Versuche wiederholt und dabei gefunden, daß die Beobachtungen zwar richtig sind, die Interpretation derselben aber nach den von uns aufgefundenen Tatsachen nicht annehmbar erscheint.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß man Wasserstoffsuperoxyd mit Permanganat titrieren kann, und daß die entwickelte Menge Sauerstoff genau die doppelte des von dem Permanganat abgegebenen beträgt. Bach hat nun gefunden, daß ein Gemenge von Wasserstoffsuperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure, in welchem Carosche Säure enthalten ist, mehr Sauerstoff entwickelt, als der doppelten von dem Permanganat abgegebenen Menge entspricht.

Wir haben hierzu folgendes zu bemerken. Bach hat seine Carosche Säure durch Vermischen von 15 ccm einer 2,69 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und beruft sich dabei auf unsere Angabe[2]), daß man durch Vermischen von Wasserstoffsuperoxydlösung mit konzentrierter Schwefelsäure eine dem Caroschen Reagens ähnlich wirkende Flüssigkeit bekommt. Wir haben

[1]) Ber. 33, 1506. — [2]) Ber. 33, 124.

aber nicht gesagt, daß die ganze Quantität des Wasserstoffsuperoxyds von konzentrierter Schwefelsäure in die Caro sche Säure verwandelt wird, sondern nur, daß die Mischung Carosche Säure enthält. In der Tat kann man in dem Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure, in welchem letztere die Konzentration $SO_4H_2 + H_2O$ besitzt, nach der Verdünnung mit Wasser immer noch Wasserstoffsuperoxyd nachweisen [1]).

Da Bach demnach bei seinem Versuch ein Gemenge von Caroscher Säure und Wasserstoffsuperoxyd angewendet hat, haben wir zunächst das Verhalten der reinen Caroschen Säure gegen Permanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure studiert.

In demselben Apparat, den wir oben beschrieben haben, wurde Permanganat in die Carosche Säure eingetropft und die Quantität des entwickelten Sauerstoffs gemessen. Zur Darstellung der Caroschen Säure wurden 20 g Kaliumpersulfat mit 80 g konzentrierter Schwefelsäure verrieben, 10 Minuten stehen gelassen, die Mischung auf viel zerstoßenes Eis gegossen und auf circa $^1/_4$ l verdünnt. Die so dargestellte Lösung enthielt keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd, wie die Prüfung mit Titanschwefelsäure ergab. Die jodometrische Titration ergab einen Gehalt von 3,49 mg aktivem Sauerstoff pro Cubikcentimeter. Für jeden Versuch wurde ferner eine Permanganatlösung bereitet, welche Schwefelsäure ungefähr in der Konzentration der angewendeten Caroschen Säure (um jede Erwärmung zu vermeiden) enthielt und pro Cubikcentimeter mit Wasserstoffsuperoxyd 1 ccm Sauerstoff entwickelte. Zu diesem Zweck wurde eine Permanganatlösung hergestellt, von der 10 ccm 17,87 ccm einer $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung entsprachen, von der also jeder Cubikcentimeter imstande war, mit Wasserstoffsuperoxyd 2 ccm Sauerstoff zu entwickeln. Diese Lösung wurde dann kurz vor dem Versuch mit dem gleichen Volumen einer etwa 27 proz. Schwefelsäure unter Eiskühlung versetzt.

Von dieser Lösung gaben 20 ccm, mit angesäuertem Wasserstoffsuperoxyd behandelt, in dem Apparat 19,55 anstatt 20 ccm Sauerstoff, wenn so lange geschüttelt wurde, bis das Gasvolumen nicht mehr zunahm. Das Resultat ist also ein befriedigendes, wenn man berücksichtigt, daß die Quantität Sauerstoff wegen seiner Löslichkeit etwas geringer gefunden werden muß.

Die Versuche, welche bei verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, ergaben nun, daß Bach zwar insofern Recht hat, als eine gewisse Menge Permanganat mit Caroscher Säure mehr Sauerstoff ent-

---

[1]) Berthelot hat übrigens, wie wir nachträglich gesehen haben (Ann. chim. phys. [5] **14**, 360), zuerst beobachtet, daß eine Schwefelsäure von der Konzentration $SO_4H_2 + H_2O$ auf Wasserstoffsuperoxyd einwirkt. Er hielt das Produkt aber für Überschwefelsäure. Höchst wahrscheinlich war die Verbindung, die M. Traube (Ber. **24**, 1764; **25**, 95) für SO_4 angesehen hat, ebenfalls Carosche Säure.

wickelt als mit Wasserstoffsuperoxyd, daß diese Mehrentwickelung aber nicht auf einer glatten chemischen Reaktion, sondern auf einem katalytischen Zerfall der Caroschen Säure beruht. Das Volumen des von einer gleichen Quantität Permanganat entwickelten Sauerstoffs hängt nämlich ganz von der Temperatur ab, vorausgesetzt, daß bis zum Schluß ein Überschuß von Caroscher Säure vorhanden ist, und beträgt bei 0° ungefähr das 2,5-, bei 18° das 3,5-, bei 34° das 4,5fache des Volumens, welches dieselbe Menge Permanganat mit Wasserstoffsuperoxyd entwickelt.

Der katalytische Zerfall der Caroschen Säure wird durch die Gegenwart von Manganosulfat bedingt, denn Permanganat ist in saurer Lösung so gut wie ohne Wirkung auf die Carosche Säure. Das Gemisch der beiden Flüssigkeiten blieb bei den verschiedenen Temperaturen 5 bis 9 Minuten unverändert, und es war auch während dieser Zeit keine Gasentwickelung zu bemerken. Diese trat nach dieser Zeit allmählich ein, wuchs schnell, verlief dann allmählich abnehmend, wie bei dem Berthelotschen Versuch, und war beim Umschütteln in 15 bis 20 Minuten beendet.

Das verschiedene Verhalten der Caroschen Säure und des Wasserstoffsuperoxyds gegen Permanganat erklärt sich dadurch, daß das Wasserstoffsuperoxyd nicht imstande ist, einmal gebildetes Manganosulfat wieder zu oxydieren, während das Carosche Reagens, mit Manganosulfat gemischt, sich rot färbt, unter Bildung von Manganisulfat. Dieses Manganisulfat wirkt dann katalysierend auf die Carosche Säure ein und zersetzt dieselbe unter Sauerstoffentwickelung allmählich. Außer diesem Vorgang scheint sich aber noch ein anderer abzuspielen. Wir haben nämlich die Beobachtung gemacht, daß, wenn man dem Gemisch von Permanganat und Caroscher Säure von vornherein Manganosulfat zusetzt, die Sauerstoffentwickelung gleich beginnt, aber viel langsamer — die Zersetzung war anstatt in 20 Minuten erst nach 3 Stunden beendet — verläuft, ohne daß eine erhebliche Vermehrung des entwickelten Sauerstoffs zu bemerken war. Es scheint demnach, daß eine geringe Menge von Manganosulfat schneller katalysierend wirkt als eine große, was vielleicht dadurch zu erklären ist, daß bei Überschuß von Manganosulfat nur das langsamer wirkende Manganisulfat entsteht, während eine geringere Menge in eine höhere, energischer wirkende Oxydationsstufe des Mangans übergeführt wird.

Bach hat bei seinem Versuch ein Gemenge von Wasserstoffsuperoxyd und Caroscher Säure angewendet, er konnte daher das Ausbleiben der Reaktion in den ersten Minuten nicht beobachten und mußte auch weniger Sauerstoff finden als wir. Er fand in der Tat nur das 1,7fache bei 6°, während er bei Anwendung der reinen Caroschen Säure bei dieser Temperatur nach unseren Versuchen etwa das 3fache hätte finden müssen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der beschriebenen Versuche zusammengestellt.

Versuchstemperatur	0°	0°	18°	34°
Sauerstoffverhältnis, Carosche Säure: $KMnO_4$	4 : 1	10 : 1	4 : 1	6 : 1
Carosche Säure	16,5 ccm	41 ccm	16,5 ccm	24,7 ccm
Permanganatlösung	10 ccm	10 ccm	10 ccm	10 ccm
Beginn der Sauerstoffentwickelung nach	9 Min.	9 Min.	5 Min.	7 Min.
Dauer d. Sauerstoffentwickelung	20 „	20 „	20 „	15 „
Sauerstoffvolumen, reduziert . .	26,11 ccm	25,53 ccm	35,61 ccm	46,35 ccm
Theoret. Menge Sauerstoff, welche das angewandte Permanganat mit Wasserstoffsuperoxyd entwickeln würde	10 ccm	10 ccm	10 ccm	10 ccm

Schließlich bemerken wir, daß wir uns den Vorgang bei der Einwirkung der Übermangansäure auf eine schwefelsäurehaltige Lösung der Caroschen Säure ungefähr folgendermaßen vorstellen. Beide Substanzen sind im reinen Zustande ohne Einwirkung aufeinander, die Carosche Säure zerfällt aber von selbst, wenn auch nur langsam, durch Hydrolyse in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Letzteres reduziert eine geringe Menge der Übermangansäure zu Manganosulfat, welches dann gleichzeitig von der Übermangansäure und dem Caroschen Reagens zu irgend einer höheren intermediären Oxydationsstufe des Mangans oxydiert und dadurch befähigt wird, katalysierend auf die Carosche Säure einzuwirken. Die Menge des gebildeten Manganosulfats nimmt so stetig zu und damit die Stärke der katalytischen Wirkung, bis, infolge der oben beschriebenen hemmenden Wirkung eines zu großen Überschusses an Manganosulfat, ein Maximum erreicht wird.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus dem Obigen ergibt sich, daß weder der Versuch von Berthelot noch der von Bach eine experimentelle Stütze für die Annahme der Existenz eines Wasserstofftri- oder -tetraoxyds zu geben imstande ist. Es müssen daher die für die Erklärung der Sauerstoffentwickelung beim Zusammentreffen von Übermangansäure mit Wasserstoffsuperoxyd oder Derivaten desselben aufgestellten Hypothesen einer erneuten Prüfung unterworfen werden. Es sind dies folgende drei:

1. Schönbeins Ansicht. Übermangansäure und Wasserstoffsuperoxyd geben gleichzeitig atomistischen Sauerstoff ab, der sich zu molekularem Sauerstoff verdichtet. Der entwickelte Sauerstoff stammt daher zur Hälfte vom Permanganat und zur Hälfte vom Wasserstoffsuperoxyd her.

2. Ansicht von Weltzien und M. Traube. Die Übermangansäure oxydiert den Wasserstoff des Wasserstoffsuperoxyds zu Wasser,

es stammt daher der entwickelte Sauerstoff ganz von dem Wasserstoffsuperoxyd her.

3. Ansicht von Berthelot. Die Übermangansäure oxydiert das Wasserstoffsuperoxyd zu Wasserstofftrioxyd, welches in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Der entwickelte Sauerstoff stammt daher wie bei 1 zur Hälfte von beiden Reagentien her.

Schönbeins Ansicht.

Nach dieser Theorie wirken beide Substanzen als Oxydationsmittel. Das Wasserstoffsuperoxyd ist aber kaum als Oxydationsmittel zu bezeichnen, da es im reinen Zustande verdünnte Jodwasserstoffsäure nur sehr allmählich zersetzt. Ferner sollten stärker oxydierend wirkende Derivate des Wasserstoffsuperoxyds, wie z. B. die Carosche Säure, noch leichter das Permanganat oxydieren und Sauerstoff entwickeln. Es ist aber gerade das Umgekehrte der Fall, indem letztere Permanganat überhaupt nicht angreift. Diese Ansicht wird daher durch die Tatsachen nicht unterstützt.

Berthelots Ansicht.

Berthelot nimmt an, daß das Wasserstoffsuperoxyd von der Übermangansäure zu Wasserstofftrioxyd oxydiert wird, welches dann in Sauerstoff und Wasser zerfällt. Die hypothetische Bildung des Wasserstofftrioxyds ist eine Annahme, welche eine Stütze in der Bildung des Kaliumpolysulfids beim Zusammentreffen von Schwefel und Kaliumsulfid, sowie in der von Schöne[1]) beobachteten Bildung von Kaliumtri- oder -tetraoxyd beim Verdunsten einer mit Kali versetzten Wasserstoffsuperoxydlösung findet. Sie entbehrt dagegen, wie wir oben dargetan haben, einer tatsächlichen Unterlage, und man muß daher die Entscheidung der Frage, ob der Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds eine Anziehung auf den Sauerstoff der Übermangansäure ausübt, unserer Meinung nach der Zukunft überlassen. Daß die Übermangansäure nicht auf die Carosche Säure einwirkt, dürfte nicht gegen die Richtigkeit dieser Ansicht sprechen, da es wohl denkbar ist, daß der stark negative Rest dieser Substanz der Aufnahme von Sauerstoff durch die O.O.H-Gruppe Widerstand leistet.

Ansicht von Weltzien und M. Traube.

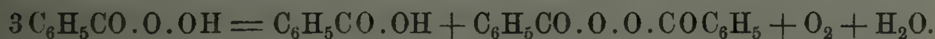
Nach diesen Forschern soll die Wirkung der Übermangansäure auf Wasserstoffsuperoxyd darauf beruhen, daß erstere den Wasserstoff des letzteren zu Wasser verbrennt, während der Sauerstoff des letzteren entweicht. Hiernach würde also das Wasserstoffsuperoxyd sich dem Schwefelwasserstoff analog verhalten. In der Tat zeigt auch das Wasserstoffsuperoxyd in manchen anderen Punkten eine frappante Ähnlichkeit mit

---

[1]) Lieb. Ann. **193**, 286.

dem Schwefelwasserstoff, z. B. in der Bildung der Dimetallverbindung, in der Leichtigkeit, mit der Körper von dem Typus des Benzoylsuperoxyds entstehen, während Wasser die Dikaliumverbindung gar nicht und Säureanhydride nur unter besonderen Umständen bildet. Nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse halten wir diese Ansicht für die am besten mit den bekannten Tatsachen übereinstimmende, und würden es gerechtfertigt finden, wenn die Verfasser von elementaren Lehrbüchern sie adoptierten. Die Beständigkeit der Caroschen Säure gegenüber der Übermangansäure erscheint im Lichte dieser Theorie auch nicht auffallend, da auch in anderen Fällen ein leicht oxydabler Wasserstoff durch Verbindung mit einem negativen Rest beständiger wird, wie man z. B. bei dem Vergleich des Verhaltens von Phosphorwasserstoff, unterphosphoriger und phosphoriger Säure sieht.

Ferner läßt sich der Zerfall der Benzopersäure in Sauerstoff und Benzoperoxyd auch nach dieser Theorie leicht erklären. Er beruht danach auf einer Oxydation des Wasserstoffs der Benzopersäure durch ein anderes Molekül derselben Säure, welche dadurch zu Benzoesäure reduziert wird. Zwei Gruppen $C_6H_5CO.O.O$ zerfallen dann in Sauerstoff und Benzoperoxyd:



$$3\,C_6H_5CO.O.OH = C_6H_5CO.OH + C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5 + O_2 + H_2O.$$

Die Analogie dieser Reaktion mit dem Zerfall der unterchlorigen Säure in Chlorsäure und Chlorwasserstoff, welche wir[1]) auf Grund der Berthelotschen Hypothese angenommen haben, fällt allerdings hiermit fort. Sie bestand darin, daß der Anziehungskraft, welche das Chloratom durch den Übergang von der einwertigen in die fünfwertige Form auf den Sauerstoff ausübt, die Tendenz zur Bildung eines höheren Wasserstoffsuperoxyds an die Seite gestellt wurde. Wenn eine solche Tendenz nicht existiert, ist, wenigstens in dieser Beziehung, auch keine Analogie vorhanden.

Eine neue Art der Anwendung des Kaliumpermanganats als Reagens.

Das oben beschriebene, zur Kontrolle der Bachschen Versuche verwendete Gemisch von Kaliumpermanganat, Caroscher Säure und verdünnter Schwefelsäure ist wohl das stärkste Oxydationsmittel, welches es gibt. Es eignet sich sehr gut dazu, die relative Beständigkeit der beständigsten organischen Verbindungen gegen Oxydationsmittel zu zeigen.

Zur Darstellung des Reagens verreibt man 2 g Kaliumpersulfat mit 8 g konzentrierter Schwefelsäure, läßt 10 Minuten stehen, gießt die Flüssigkeit auf zerstoßenes Eis und verdünnt bis auf 40 bis 50 ccm. Diese Flüssigkeit läßt sich ohne erhebliche Veränderung wochenlang aufbewahren. Zur Anstellung des Versuchs bringt man in einem

---

[1]) Ber. 33, 1573.

Reagensrohr einige Cubikcentimeter mit einem oder mehreren Tropfen Permanganatlösung unter Umschütteln zusammen, bis die Flüssigkeit intensiv violett gefärbt erscheint. Die Farbe der Flüssigkeit bleibt, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, mindestens 5 Minuten unverändert, verschwindet aber augenblicklich, wenn man 1 Tropfen Benzol hinzusetzt und umschüttelt.

Man kann dies Reagens z. B. benutzen, um die Reinheit des Benzins festzustellen und die relative Beständigkeit von Benzin, Hexamethylen und Benzol zu zeigen. Benzin, welches erst mit Permanganatlösung behandelt wurde, nachher längere Zeit mit rauchender Schwefelsäure gestanden hatte und mit Natronlauge gewaschen war, entfärbte das Reagens beim Umschütteln erst nach einigen Minuten; reines Hexamethylen, das wir der Güte des Herrn Prof. Zelinsky verdanken, entfärbt schnell, die Flüssigkeit bleibt aber kurze Zeit violett, während beim Schütteln mit Benzol die Farbe augenblicklich verschwindet.

Dieser Versuch ist insofern von Interesse, als er zeigt, daß ringförmige, gesättigte Kohlenwasserstoffe unbeständiger sind als die entsprechenden Glieder der Paraffinreihe. Auch gestattet er, die geringsten Spuren von ringförmigen Kohlenwasserstoffen im Ligroin nachzuweisen, wenn man dasselbe vorher durch längeres Schütteln in der Maschine mit Permanganat und Sodalösung von allen ungesättigten Verbindungen befreit hat.

Sehr merkwürdig ist die große Beständigkeit der Bernsteinsäure, welche bei niedriger Temperatur kaum auf das Reagens einwirkt. Geradezu verblüffend wirkt das Experiment, wenn man zu zwei verschiedenen Proben des Reagens einmal Bernsteinsäure und einmal Phtalsäure zugibt, da letztere es augenblicklich entfärbt. Die Hoffnung, auf diese Weise das Vorhandensein des Benzolringes nachweisen zu können, wurde indessen nicht erfüllt, da auch die höheren Homologen der Bernsteinsäure, wie z. B. Adipinsäure, das Reagens augenblicklich entfärben. Bemerkenswert ist noch die ziemlich große Beständigkeit der Oxalsäure.

Ob das Reagens sich zur Trennung eines Gemisches eignet, muß noch erst durch Versuche ermittelt werden.

---

253. Mit Victor Villiger: Über Diäthylperoxyd.

(München; Ber. 33, 3387 [1900].)

Obgleich jetzt eine ganze Reihe von Peroxyden der Säuren, Aldehyde und Ketone bekannt geworden sind, fehlen auffallenderweise noch die der Alkohole, da das Äthylperoxyd von Berthelot[1]), welches beim Behandeln mit Wasser in Alkohol und Hydroperoxyd (Wasserstoffsuperoxyd) zerfällt, nach dem Stande unserer Kenntnisse von dem Ver-

[1]) Bull. soc. chim. 36, 72.

halten der Derivate des Hydroperoxyds nicht als ein äthylierter Abkömmling desselben betrachtet werden kann. Was die Möglichkeit, alkylierte Hydroperoxyde darzustellen, betrifft, so konnte man an der Existenz dieser Verbindungen wegen der großen Beständigkeit des Alkohols gegen Hydroperoxyd und sogar gegen die Carosche Säure nicht zweifeln, und es handelte sich daher nur darum, eine geeignete Methode aufzufinden. Wir waren daher sehr erfreut, als wir eine solche durch die Publikation von Ullmann und Wenner[1]) kennen lernten, welche das Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel angewandt haben. Diese Chemiker haben zwar angekündigt, daß sie es unternommen haben, die Alkylierung der verschiedensten Körperklassen mittelst dieser Substanz zu studieren, indessen trugen wir doch kein Bedenken, uns dieser Methode zu bedienen, da, wie die Verfasser selber angegeben, Claesson und Lundvall dieselbe schon vor 20 Jahren angewandt, und E. Merck[2]) vor 2 Jahren ein Patent auf die Methylierung und Äthylierung von Morphin mittelst Dimethyl- und Diäthylsulfat genommen hat. Dazu kommt noch, daß Nef[3]) diese Alkylierungsmethode schon benutzt hat, und daß sie, wie wir nachträglich erfahren haben, in der Technik seit mehreren Jahren allgemein bekannt ist.

Die ersten Versuche mit Dimethylsulfat zeigten, daß wir uns in unserer Erwartung nicht getäuscht hatten, belehrten uns aber zugleich auch darüber, daß die Anwendung von Diäthylsulfat wegen der großen Flüchtigkeit der Methylverbindungen vorteilhafter sein würde.

Bei der Einwirkung von Diäthylsulfat auf eine mit Kali versetzte Lösung von Hydroperoxyd bildet sich Diäthylperoxyd und eine Substanz, die wir noch nicht im reinen Zustande darstellen konnten, von der wir aber überzeugt sind, daß sie einfach äthyliertes Hydroperoxyd ist. Die leichte Bildung dieser Peroxyde hat bei der großen Ähnlichkeit des Hydroperoxydes mit dem Schwefelwasserstoff nichts Auffallendes. Dagegen ist das Verhalten des Diäthylperoxyds in mehreren Punkten bemerkenswert und enspricht wohl kaum der Vorstellung, welche sich die meisten Chemiker davon gemacht haben mögen.

Diäthylperoxyd.

Darstellung. 210 g Diäthylsulfat wurden mit 250 g Hydroperoxyd von etwa 12 Gewichtsprozent auf der Maschine geschüttelt und portionenweise 360 g 50 proz. Kalilauge zugesetzt, mit der Vorsicht, daß die Temperatur 20° nicht überstieg. Da sich bei dem Schütteln Sauerstoff entwickelt, bedient man sich zweckmäßig einer seitlich tubulierten Flasche, die in dem nach oben gerichteten Tubus ein weites Glasrohr trägt. Die Operation ist beendigt, wenn sich kein Hydroperoxyd mehr nachweisen läßt, was nach 11 Stunden der Fall war. Das Produkt wurde darauf unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure schwach

[1]) Ber. 33, 2476. — [2]) Centralbl. 1899, II, 408. — [3]) Lieb. Ann. 309, 186.

angesäuert und der fraktionierten Destillation unterworfen. Die bei 55 bis 75° übergehende Fraktion enthält das Diäthylperoxyd; zwischen 75° und dem Siedepunkt des Wassers geht Alkohol, etwas unzersetztes Diäthylsulfat und die für Äthylhydroperoxyd angesprochene Substanz zugleich mit Wasserdämpfen über.

Die zwischen 55 und 75° siedende Fraktion wurde durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Natronlauge von Alkohol und Äthylhydroperoxyd befreit und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die 32,5 g betragende Flüssigkeit wurde darauf einer mehrmaligen Fraktionierung unterworfen. Etwa $^2/_3$ gingen bei 63 bis 64° (unkorr.) unter 710 mm Druck über. Korrigiert beträgt der Siedepunkt daher etwa 65° unter Normaldruck. Der Vorlauf ging bei 58 bis 63° über und enthielt wahrscheinlich Spuren von Äther, der Nachlauf bei 64 bis 67°. Da beide Portionen, deren Gewicht nahezu gleich war, sich ganz gleich verhielten, ist anzunehmen, daß sie im wesentlichen auch aus Diäthylperoxyd bestehen, so daß die Ausbeute ungefähr 50 Proz. der Theorie beträgt.

Physikalische Eigenschaften. Das Diäthylperoxyd ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 65°, gefriert nicht im Gemisch von fester Kohlensäure und Äther. Der Geruch ist ganz schwach und erinnert an Bromäthyl. Das mit dem Pyknometer bestimmte, spezifische Gewicht beträgt 0,8273 für 15°, bezogen auf Wasser von 4°, die Substanz ist also spezifisch schwerer als Alkohol und Äther. Die Dampfdichte wurde in dem Apparat von Victor Meyer beim Siedepunkt des Wassers bestimmt.

0,0678 g Substanz hatten ein Volumen von 19,35 ccm bei 14° und 714 mm Druck. Daraus berechnet sich die Dampfdichte 3,08, die Theorie erfordert 3,12, entsprechend dem Molekulargewicht:

Ber. 90,00. Gef. 89,07.

Die Substanz ist in Wasser schwer löslich, mit Alkohol und Äther mischbar.

Analyse. Die Verbrennung machte Schwierigkeiten, weil das Gemenge des Dampfes mit Luft äußerst explosiv ist, sie wurde daher im Stickstoffstrom bei sehr langsamer Erwärmung des die Substanz enthaltenden Kügelchens vorgenommen.

0,1761 g Substanz: 0,3424 g CO_2, 0,1795 g H_2O.

$C_4H_{10}O_2$. Ber. C 53,33, H 11,11.
Gef. „ 53,03, „ 11,33.

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs erfolgte, wie weiter unten ausführlich besprochen wird, durch Messung des Wasserstoffvolumens, das bei der Überführung der Substanz in Alkohol verbraucht wird.

0,6775 g Substanz erforderten 163,6 ccm Wasserstoff unter Normalbedingungen.

Dies entspricht an aktivem Sauerstoff:

Ber. 17,78. Gef. 17,3.

Chemische Eigenschaften. Das Diäthylperoxyd verhält sich in chemischer Beziehung ganz inaktiv und gleicht bei oberflächlicher Betrachtung einem Äther. Niemand würde auf den Gedanken kommen, ein Peroxyd unter den Händen zu haben, wenn er nicht durch die lebhafte Verbrennung desselben aufmerksam gemacht würde. Permanganat, Chromsäure, Titanschwefelsäure sind ohne Wirkung. Angesäuerte Jodkaliumlösung wird nicht verändert, erst bei längerem Stehen tritt eine allmählich zunehmende Jodabscheidung ein. Selbst bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure ist die Jodbildung langsam und unvollständig. Natrium wirkt auf die reine Substanz nicht ein, auch Natriumamalgam reduziert sie nicht bei Gegenwart von Wasser. Alkalische Pyrogallussäurelösung wird von der Substanz nicht gebräunt, erst bei längerer Berührung tritt intensive Färbung unter Alkoholbildung ein.

Reduktion des Diäthylperoxyds zu Alkohol.

Durch Eisessig und Zinkstaub wird die Substanz wie alle Peroxyde sehr schnell reduziert, und zwar unter Bildung von Alkohol. Bringt man Zinkstaub zu einem Gemisch derselben mit Eisessig, so tritt starke Erwärmung ein, die Reaktion geht aber nur unvollständig vor sich, weil der Zinkstaub durch das gebildete Zinkacetat zu einer festen Masse zusammenbackt. Zum Zwecke der Untersuchung des Reduktionsproduktes wurde daher Schwefelsäure zugesetzt, welche das Zusammenbacken verhindert. 5 g Äthylperoxyd wurden in 30 g Eisessig gelöst und allmählich 30 g 25 proz. Schwefelsäure und 15 g Zinkstaub unter Umschütteln mit der Vorsicht eingetragen, daß die Temperatur 25° nicht überstieg. Schließlich wurde über Nacht stehen gelassen und dann mit Wasser verdünnt, vom Zinkstaub abgegossen, mit überschüssiger Natronlauge versetzt, zur Verseifung von entstandenem Essigester einige Zeit gekocht und ein Drittel der Flüssigkeit abdestilliert. Dieses Destillat schied beim Versetzen mit Kaliumcarbonat eine Schicht von Alkohol ab, die abdestilliert wurde. Das Destillat wurde noch einmal mit Kaliumcarbonat getrocknet und lieferte 4,5 g Äthylalkohol vom Siedepunkt 77 bis 77,5°. Gewöhnlicher, absoluter Alkohol siedete in demselben Apparat bei 77°. Berücksichtigt man den unvermeidlichen Verlust, so ist die Bildung von Alkohol daher eine quantitative zu nennen.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

Zu dieser Bestimmung wurde das Volumen Wasserstoff gemessen, welches eine abgewogene Quantität Zink bei Gegenwart einer ebenfalls abgewogenen Menge Diäthylperoxyd entwickelt. In einem Kölbchen von bekanntem Inhalt, welches mit Gasleitungsrohr und Tropftrichter versehen war, wurde eine gewisse Menge reiner Zinkfeile abgewogen, das Kölbchen mit einem mit Wasser gefüllten Meßrohr in Verbindung gebracht, Eisessig und darauf verdünnte Salzsäure einfließen gelassen

und so lange erwärmt, bis das Zink vollständig gelöst war. Schließlich wurde das im Kolben befindliche Gas durch Füllen mit Wasser übergetrieben. Das abgelesene Gasvolumen weniger Kolbeninhalt ist dann gleich dem entwickelten Wasserstoff. Bei einem zweiten Versuch wurde eine abgewogene Menge Substanz mit dem Eisessig verdünnt, Salzsäure zugegeben und abgekühlt, um die Verdunstung der Substanz möglichst zu verhindern. Nach Beendigung der Reaktion, die man am Beginn von Gasentwickelung erkennt, wird wie oben weiter verfahren. Das Resultat ist oben schon angegeben, es war ein durchaus befriedigendes.

Verbrennungserscheinungen. Höchst auffallend ist die niedere Entzündungstemperatur des Diäthylperoxyds. Bringt man die Kugel eines auf 250° erwärmten Thermometers in die Nähe der Flüssigkeit, so entzündet sich dieselbe und brennt mit einer hohen, leuchtenden Flamme sehr schnell, aber ohne Geräusch ab, während Schwefelkohlenstoff sich unter denselben Bedingungen erst bei 300° entzünden ließ. Nähert man in einer Kohlensäureatmosphäre der Flüssigkeit einen heißen Kupferdraht einen Augenblick, so verschwindet dieselbe nach der Entfernung des Drahtes sehr schnell ohne Geräusch, ohne Lichtentwickelung und ohne ins Sieden zu geraten, was einen fast zauberhaften Eindruck macht. Es ist dies offenbar eine langsame Explosion, die sich nur durch den zeitlichen Verlauf von der äußerst starken Explosion des Diacetylperoxyds unterscheidet. In der Mitte zwischen diesen beiden Körpern steht das Dibenzoylperoxyd, welches, in einer Kohlensäureatmosphäre mit einem heißen Körper berührt, ohne Flamme mit einem Geräusch, wie bei Verbrennung einer kleinen Menge von schwarzem Schießpulver, verpufft.

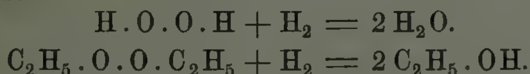
Bei dieser inneren Verbrennung entsteht eine große Menge Formaldehyd, wie man leicht durch folgenden Versuch zeigen kann. Nähert man einen glimmenden Span der Mündung eines mit fünf Tropfen beschickten Reagensrohres, so entzünden sich die Dämpfe, während die Flüssigkeit am Boden des Gefäßes in ungefähr einer Sekunde verschwindet. Im Innern des Rohres setzen sich dabei Tropfen ab, die nach ganz kurzer Zeit zu kristallinischem Paraformaldehyd erstarren. Bei diesem Vorgang bilden sich neben Formaldehyd hauptsächlich Kohlenoxyd und Äthan.

Ein Gemenge von Luft und den Dämpfen explodiert beim Annähern eines glimmenden Spanes wie ein Gemenge von Luft und Wasserstoff. Mit reinem Sauerstoff explodieren die Dämpfe stärker als Knallgas. Man kann den Versuch ohne Gefahr in folgender Weise ausführen. In einen mit trockenem Sauerstoff gefüllten, 50 ccm fassenden Stehkolben wird ein Tropfen eingetragen, durch gelindes Erwärmen und Umdrehen die Mischung der Dämpfe, und dann nach Einwickeln in ein Handtuch die Entzündung durch einen glimmenden Span bewirkt. Die Detonation ist sehr stark, das Gläschen wird zertrümmert.

Während die mit Sauerstoff gemischten Dämpfe so sehr explosiv sind, gelang es uns andererseits nicht, die Substanz weder beim Überhitzen der Dämpfe, noch beim Schlag mit dem Hammer mit und ohne Knallsilber zum Explodieren zu bringen. Damit soll aber nicht gesagt werden, daß diese anscheinend so harmlose Substanz nicht unter Umständen sehr gefährlich werden kann, und wir lehnen daher ausdrücklich jede Verantwortung für einen etwaigen Unglücksfall ab. Das Verhalten des Acetylens bietet hierfür ein warnendes Beispiel dar.

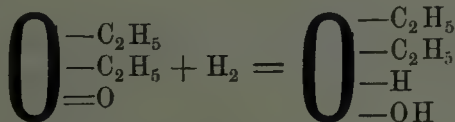
Theoretisches.

Für das Wasserstoffsuperoxyd hat man folgende zwei Formeln aufgestellt: HO.OH und $\overset{O}{\underset{H.O.H}{\cdot\cdot}}$, indem man bei der letzteren die Existenz eines vierwertigen Sauerstoffs annahm. Das Verhalten des Hydroperoxyds macht aber eine solche Annahme höchst unwahrscheinlich. Eisessig und Zinkstaub führen unter ganz gleichen Erscheinungen Hydroperoxyd in Wasser und Diäthylperoxyd in Alkohol über. In beiden Fällen wird nach der älteren Formel die einfache Bindung zweier Sauerstoffatome gelöst:



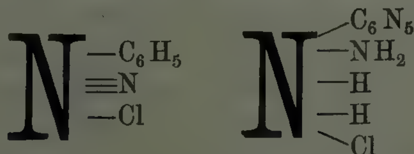
$$H.O.O.H + H_2 = 2\,H_2O.$$
$$C_2H_5.O.O.C_2H_5 + H_2 = 2\,C_2H_5.OH.$$

Nach der Formel mit einem vierwertigen Sauerstoff sollte man dagegen die Entstehung von Äther erwarten, da die Addition der Wasserstoffatome doch gewiß zunächst eine Lösung der Doppelbindung bewirken würde. Es müßte dann eine Verbindung von folgender Konstitution entstehen:



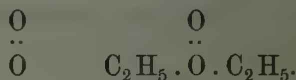
welche ohne Zweifel in Wasser und Äther zerfallen würde.

Die Hydroperoxydformel mit vierwertigem Sauerstoff ist der Diazoniumformel von Blomstrand nachgebildet. Aus dem Verlauf der Reduktion der Diazoniumsalze sieht man aber gerade, daß in erster Linie die mehrfachen Bindungen aufgelöst werden:



Dies wird also wohl auch bei der Reduktion des molekularen Sauerstoffs der Fall sein. Die Reduktion des Diäthylperoxyds zu Alkohol entspricht nach dieser Auffassung der Reduktion des Phenylhydrazins zu Anilin und Ammoniak.

Ferner spricht für die ältere Formel noch der Umstand, daß Diäthylperoxyd selbst nach 24stündigem Schütteln mit einer alkalischen Pyrogallussäurelösung zum Teil unverändert bleibt. Erst nach fünfzigstündigem Schütteln war es ganz in Alkohol verwandelt. Vergleicht man die Formeln des molekularen Sauerstoffs und des Diäthylperoxyds mit vierwertigem Sauerstoff, so läßt sich nicht einsehen, weshalb beide Substanzen nicht gleichmäßig auf dieses Reagens einwirken:



Uns scheint daher diese Frage zugunsten der älteren Theorie entschieden zu sein, wenn nicht von der gegnerischen Seite neue, experimentelle Beweise für die Vierwertigkeit des Sauerstoffs im Hydroperoxyd beigebracht werden sollten.

Schließlich bemerken wir, daß wir mit der weiteren Untersuchung des Diäthylperoxyds und derjenigen Substanz beschäftigt sind, die wir für Äthylhydroperoxyd halten. Letztere Substanz ist dadurch charakterisiert, daß sie mit Wasser mischbar ist, einen chlorkalkähnlichen Geruch besitzt, nicht auf angesäuerte Permanganat- oder Kaliumdichromatlösung wirkt, sich aber gegenüber angesäuerter Jodkaliumlösung wie Hydroperoxyd verhält.

---

257. Mit Victor Villiger: Über Äthylhydroperoxyd.

(München; Ber. **34**, 738 [1901].)

In der Mitteilung über das Diäthylperoxyd[1]) haben wir schon angegeben, daß bei der Einwirkung von Äthylsulfat auf eine alkalische Hydroperoxydlösung neben Diäthylperoxyd ein Körper entsteht, dem wir vermutungsweise die Formel eines einfach äthylierten Hydroperoxydes zugeschrieben haben. Diese Ansicht hat sich bei der weiteren Untersuchung bestätigt, und wir sind imstande, eine eingehendere Beschreibung des Äthylhydroperoxydes zu geben.

Äthylhydroperoxyd, $C_2H_5O.OH$.

Das Äthylhydroperoxyd bildet sich immer beim Schütteln von Äthylsulfat mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung, und zwar um so reichlicher, je größer der Überschuß von angewandtem Hydroperoxyd ist. Zur Darstellung empfiehlt sich folgendes Verfahren:

100 g Diäthylsulfat wurden mit einer Mischung von 340 g 10,8proz. Hydroperoxyd mit 345 g 42proz. Kalilauge in der in der vorigen Mitteilung angegebenen Weise geschüttelt, bis eine ausgeätherte Probe

---

[1]) Ber. **33**, 3387 [1900].

nicht mehr Diäthylsulfat nachweisen ließ. Die Hauptreaktion ist nach 2 bis 3 Stunden unter Temperaturerhöhung von 15 bis 20° vorbei; es empfiehlt sich aber, zur Entfernung der letzten Spuren von Diäthylsulfat im ganzen etwa 10 Stunden lang zu schütteln. Man erhält so eine fast klare Lösung, während bei Anwendung von weniger Hydroperoxyd eine ölige Schicht von Diäthylperoxyd gebildet wird.

Zur Isolierung der Substanz wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert und aus dem Ölbade überdestilliert, bis das Übergehende mit angesäuerter Jodkaliumlösung beim Erwärmen nicht mehr erhebliche Mengen von Jod abschied. Das Äthylhydroperoxyd geht hierbei mit Alkohol und Wasser zusammen zwischen 90 und 100° über. Nach der jodometrischen Prüfung hatten sich etwa 50 Proz. der Theorie an Äthylhydroperoxyd gebildet.

Da der Siedepunkt desselben unter 100° liegt, kann eine weitere Konzentration durch Wiederholung der Destillation erzielt werden, ohne daß es jedoch möglich ist, den immer in reichlicher Menge beigemischten Alkohol zu entfernen. Zu letzterem Zweck wurde das rohe Destillat mit einem Überschuß von Kalilauge versetzt und im Vakuum bei etwa 30° bis auf ein Drittel des Volumens eingedampft. Da das Äthylhydroperoxyd schwach saure Eigenschaften besitzt, bleibt es hierbei größtenteils zurück. Die Flüssigkeit wurde hierauf wieder angesäuert und destilliert, und das zuerst Übergehende mit Ammoniumsulfat gesättigt, wobei sich das Äthylhydroperoxyd als leichte, ölige Schicht abschied. Diese wurde nach dem Aufnehmen in Äther mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und bei 100 mm Druck wiederholt fraktioniert.

Hierbei resultierten folgende drei Fraktionen, deren Gehalt an Äthylhydroperoxyd jodometrisch bestimmt wurde. Angewandt: 15 g Substanz.

Siedetemperatur	Gewicht	Gehalt
26 bis 47°	5,3 g	62,0 Proz.
47 „ 49°	2,8 „	81,7 „
49 „ 63°	5,7 „	72,6 „

Es ergibt sich hieraus, daß man bei Anwendung größerer Mengen wohl imstande sein dürfte, das Äthylhydroperoxyd in annähernd reinem Zustande zu erhalten. Indessen wird dies durch die leichte Zersetzbarkeit der Substanz erschwert, da beim Stehen und bei der Destillation immer ein Teil unter Bildung von Essigsäure und Alkohol zersetzt wird. Auch hielt uns die Gefahr, welche mit der Handhabung dieser heftig explodierenden Substanz verbunden ist, davon ab, größere Mengen in Arbeit zu nehmen. Die konzentrierteste Lösung, die wir erhielten, war demnach etwa 80 proz., beigemischt sind, nach der Analyse zu urteilen, Wasser, Alkohol und Spuren von Essigsäure. Das Wasser konnte durch Natriumsulfat nicht ganz entfernt werden, Kaliumcarbonat ist zum Trocknen nicht anwendbar, weil es sich in der Substanz reichlich löst, ebensowenig Chlorcalcium und Kalk. Da wir ferner in

der Baryumverbindung eine beständige, schön kristallisierende Substanz auffanden, die bei der Analyse scharf stimmende Zahlen gab, haben wir uns nicht weiter bemüht, das Äthylhydroperoxyd im freien Zustande völlig zu reinigen.

Analyse des 80 proz. Äthylhydroperoxyds.

Zur Verbrennung wurde die Substanz wegen ihrer explosiven Eigenschaften in ein mit einem Glasstopfen versehenes U-Röhrchen gebracht, welches mit dem Verbrennungsrohr verbunden war, und in einem Stickstoffstrom verdunstet. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde nach zwei verschiedenen Methoden ermittelt; erstens jodometrisch durch Vermischen der Substanz mit überschüssiger, angesäuerter Jodkaliumlösung, 24 stündiges Stehenlassen und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat. Daneben wurde immer ein blinder Versuch angestellt. Zweitens nach der in der Abhandlung über Diäthylperoxyd beschriebenen Methode durch Behandeln mit Zinkfeile, Essigsäure und Salzsäure.

0,1874 g Substanz: 0,2535 g CO_2, 0,1684 g H_2O. — 0,1006 g Substanz brauchten 26,5 ccm $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung. — 0,4530 g Substanz entsprachen 134,3 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck.

$C_2H_6O_2$.	Ber. C 38,71,	H 9,68,	akt. O 25,81.	
	Gef. „ 36,89,	„ 9,98,	„ „ 21,07	(jodometr)
			„ 21,24	(mit Zink).

Diese Zahlen sprechen dafür, daß dem Äthylhydroperoxyd sowohl Wasser als auch Alkohol beigemischt waren.

Das Äthylhydroperoxyd besitzt einen Siedepunkt, der etwas unter 100° liegt; man kann ihn etwa auf 95° schätzen. Es verhält sich gegenüber Lösungsmitteln ungefähr wie Alkohol, ist mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther, aus der wässerigen Lösung ausfällbar durch Ammoniumsulfat und Kaliumcarbonat. Der Geruch erinnert zu gleicher Zeit an Chlorkalk und Acetaldehyd. Ein Tropfen der konzentrierten Lösung, auf die Haut gebracht, bewirkt eine schwache Entzündung. Beim Aufbewahren ist die Substanz ziemlich beständig. Eine 81,66 proz. Lösung enthielt nach 5 Wochen noch 79,64 Proz., eine 0,96 proz. nach 6 Wochen noch 0,89 Proz. Beim Überhitzen der Dämpfe eines Tropfens im Reagensrohr tritt eine mittelstarke Detonation ein. Bringt man zu einem in einem Reagensrohr befindlichen Tropfen soviel molekulares Silber, daß die Flüssigkeit ganz aufgesaugt wird, so findet nach einigen Sekunden eine mit scharfem Knall verbundene Explosion statt. In verdünnterer wässeriger Lösung ist die Substanz ganz ungefährlich und verhält sich also in dieser Beziehung genau wie das Hydroperoxyd.

Das Äthylhydroperoxyd ist eine schwache Säure, etwa von der Stärke eines Phenols, und gibt mit den Alkalien und alkalischen Erden Salze, welche sich im allgemeinen ähnlich verhalten wie die Salze des Hydroperoxyds. Sehr abweichend ist dagegen das Verhalten des Äthyl-

hydroperoxyds von dem des Hydroperoxyds in bezug auf Oxydation und Reduktion. Während das Hydroperoxyd ein starkes Reduktionsmittel, aber ein schwaches Oxydationsmittel ist, so tritt das Reduktionsvermögen bei dem Äthylhydroperoxyd ganz zurück; die Substanz erscheint vielmehr in den meisten Fällen nur als Oxydationsmittel.

Salze des Äthylhydroperoxyds.

Versetzt man eine wässerige Lösung des Äthylhydroperoxyds mit Kali oder Natron, so erhält man eine salzartige Verbindung, welche beim Eindunsten im Vakuum keine besondere Neigung zur Kristallisation zeigt. Calciumhydroxyd wird davon aufgelöst, die Lösung hinterläßt beim Eindunsten in kleinem Maßstabe eine blätterige, in Wasser leicht lösliche Kristallmasse; ebenso verhält sich Baryt. Mit Magnesia und den Hydroxyden der schweren Metalle verbindet sich das Äthylhydroperoxyd dagegen nicht, mit Ausnahme von Bleioxyd. Es verhält sich in dieser Beziehung also ähnlich wie ein Phenol. Leicht oxydierbare Metallhydroxyde werden oxydiert, Metallsäuren dagegen nicht. Genauer untersucht wurde die Baryumverbindung, welche ebenso wie die des Hydroperoxyds sich durch Beständigkeit auszeichnet.

Baryumäthylperoxyd.

Zur Reindarstellung dieser Verbindung wurde Barythydrat in einer überschüssigen, wässerigen Lösung von Äthylhydroperoxyd gelöst und im Vakuum eingedampft, wobei eine blätterige Kristallmasse erhalten wurde. Dieselbe wurde in wenig Wasser gelöst, die Flüssigkeit in einer kohlensäurefreien Atmosphäre vom Baryumcarbonat abfiltriert und dann wieder im Vakuum konzentriert. Es schieden sich dabei große, glänzende Prismen ab, welche zur Analyse verwendet wurden. Da das Salz an der Luft sehr leicht Kohlensäure anzieht, konnte es nicht zerrieben werden; bei dem Versuche, mit gröberen Stücken eine Verbrennung vorzunehmen, explodierte das Salz mit solcher Heftigkeit, daß auf eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nach der gewöhnlichen Methode verzichtet werden mußte. Es wurde deshalb nur der Kohlenstoff durch Oxydation mit Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure nach der Messingerschen Methode bestimmt, welche sehr gute Resultate gab. Die Bestimmung des Baryums erfolgte in der gewöhnlichen Weise durch Fällung mit Schwefelsäure, die des aktiven Sauerstoffs durch jodometrische Titration, wie oben angegeben ist. Da hiernach drei Elemente genau bestimmt wurden, konnte auf die direkte Feststellung des Wasserstoffgehaltes verzichtet werden.

Die Verbrennung nach der Messingerschen Methode[1]) wurde folgendermaßen ausgeführt. In das Kölbchen wurden 7 g reines Kalium-

[1]) Ber. 23, 2756 [1890].

dichromat und 5 g Wasser gegeben und dann die Substanz in dem Messingerschen Röhrchen mittelst eines Platindrahtes eingeführt. Nachdem durch Neigen des Apparates die Substanz mit dem Wasser in Berührung gebracht war, wurden durch das Trichterrohr zunächst 5 g verdünnte Schwefelsäure sehr vorsichtig zugefügt und schließlich, nachdem die Einwirkung vorüber war, 100 g konzentrierter Schwefelsäure zufließen gelassen. Im übrigen wurde nach Messingers Vorschrift verfahren. Zur Kontrolle wurde in derselben Weise eine Verbrennung von Äthylalkohol ausgeführt; sie ergab 52,24 Proz. C anstatt 52,17 Proz. Die drei ersten Bestimmungen wurden mit einem und demselben Präparat gemacht, die beiden anderen mit einem zweiten.

0,4535 g Substanz: 0,2715 g CO_2. — 0,2564 g Substanz: 0,2024 g SO_4Ba. — 0,1824 g Substanz brauchten 24,55 ccm $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung. — 0,2184 g Substanz: 0,1720 g SO_4Ba. — 0,1950 g Substanz brauchten 26,15 ccm $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung.

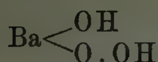


$(C_2H_5O_2)_2Ba + 2\,H_2O$.

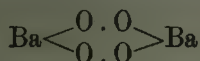
Ber. C 16,27, Ba 46,44, akt. O 10,85.
Gef. „ 16,33, „ 46,41, 46,31, „ „ 10,77, 10,73.

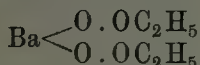
Die Substanz enthält also 2 Mol. Kristallwasser, welche fest haften und im Exsiccator über Chlorcalcium nicht fortgehen. Beim Erhitzen werden die Kristalle undurchsichtig und explodieren dann, die Explosion setzt sich aber nicht auf die ganze Masse fort, so daß beim Erhitzen einer kleinen Menge im Reagensrohr immer wieder Explosionen eintreten, wenn man das Salz wieder in die Flamme hält. Beim Reiben explodiert die Substanz nicht, beim Schlagen tritt eine geringe Verpuffung ein. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol daraus in feinen Nadeln gefällt. Kohlensäure zersetzt es vollständig. Das Baryumsalz kann man benutzen, um sich eine vollständig reine, wässerige Lösung von Äthylhydroperoxyd zu verschaffen, durch Ausfällung des Baryums mit Schwefelsäure.

Wenn man die Eigenschaften des Baryumäthylperoxyds mit denen des Baryumperoxyds vergleicht, so findet man eine so große Übereinstimmung mit Ausnahme der Löslichkeit, daß man daraus auch auf eine Ähnlichkeit der Konstitution schließen muß. Nun ist aber die gewöhnliche Formel des Baryumperoxyds, BaO_2, so abweichend, daß einem Körper von dieser Konstitution gewiß andere Eigenschaften zukommen müßten. Abgesehen davon, daß es uns während des ganzen Verlaufes unserer Arbeiten über Hydroperoxyd nie möglich gewesen ist, ein Peroxyd nachzuweisen, in welchem beide Sauerstoffatome an ein und demselben Atom befindlich sind, so müßte doch jedenfalls in dem Baryumperoxyd von der Formel BaO_2 eine Spannung vorhanden sein, welche der im Baryumoxyd und Calciumoxyd auftretenden entspricht und eine Wasseraufnahme bedingen würde. Nun verbindet sich das Baryumperoxyd zwar mit Wasser, aber dies Wasser kann nur Kristallwasser sein, da die chemische Bindung von Wasser die Entstehung von



zur Folge haben würde, von dem man sich schwer vorstellen kann, daß es in Wasser so gut wie unlöslich sein sollte. Wir schließen daraus, daß das Baryumperoxyd — und das Baryumperoxydhydrat — die dem Baryumäthylperoxyd entsprechende Formel





besitzt.

Die Lösung des Baryumäthylperoxyds gibt mit Calciumsalzen keinen Niederschlag, fällt aber aus Chlormagnesiumlösung das Hydroxyd; ebenso verhalten sich Zinkacetat und Kupfernitrat. Aus Silber- und Quecksilbersalzen fällt es die Oxyde, aus Ferrosalzen Ferrihydroxyd, aus Mangansalzen Braunstein, aus Kobaltsalzen schwarzes Kobaltioxyd, aus Nickelsalzen dagegen grünes Nickelohydroxyd. Dieses Verhalten entspricht ganz dem des Hydroperoxyds. Mit Bleinitrat gibt es einen weißen, käsigen Niederschlag, der schnell gelb wird.

Verhalten des Äthylhydroperoxyds gegen Silber, Platin und Quecksilber.

Fein verteiltes, metallisches Silber wirkt sehr energisch auf konzentriertes Äthylhydroperoxyd ein und bewirkt, wie oben angegeben, unter Umständen sogar eine Explosion desselben. Von verdünnten Lösungen wird molekulares Silber langsam zu Silberoxyd oxydiert, daneben entsteht durch katalytischen Zerfall des Äthylhydroperoxyds Sauerstoff und Äthylalkohol. Die Reaktion verläuft übrigens nicht glatt, indem sich neben Alkohol noch Acetaldehyd, Essigsäure und Spuren von komplizierteren Substanzen bilden, deren Gegenwart sich durch den Geruch bemerkbar macht. Die Bildung des Acetaldehyds entspricht einer einfachen Wasserabspaltung:



$$C_2H_5O.OH = C_2H_4O + H_2O.$$

Versuch. 10 g rohes, alkoholfreies Baryumäthylperoxyd, welches nach der Titration 2,2 g Äthylhydroperoxyd enthielt, wurden in 50 ccm Wasser gelöst, das Baryum durch Neutralisation mit Schwefelsäure gefällt und 10 g molekulares Silber zugegeben. Es macht sich bald eine langsame Gasentwickelung bemerkbar, und gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit durch Bildung von Silberoxyd braun. Nach 48 Stunden hörte die Gasentwickelung auf, welche etwa 100 ccm Sauerstoff geliefert hatte. Wäre die ganze Menge des Äthylhydroperoxyds katalytisch zersetzt worden, so hätten sich etwa 400 ccm entwickeln müssen.

Der Kolbeninhalt wurde darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destilliert. Zuerst ging etwas Acetaldehyd über, der durch die Silberreaktion nachgewiesen wurde, dann Äthylalkohol, der den Ge-

ruch von verbranntem Zucker zeigte. Diäthylperoxyd hatte sich nicht gebildet, wenigstens war es durch einen glimmenden Span nicht nachzuweisen. Gewonnen wurden nach üblicher Reinigung 1,3 g Äthylalkohol vom Siedepunkt 75 bis 77,5^0 unkorr. Der aus Baryumsulfat, Silbersulfat, metallischem Silber und Wasser bestehende Kolbeninhalt wurde mit Ammoniak übersättigt, filtriert und im Filtrat das gelöste Silber als Chlorsilber bestimmt. Nach dieser Bestimmung hatten sich 1,3 g Silber in Silberoxyd verwandelt. Wenn aller aktive Sauerstoff zu diesem Zwecke verbraucht worden wäre, so müßten 7,7 g Silber oxydiert worden sein. Es ergibt sich hieraus, daß eine etwa 5 proz. Lösung von Äthylhydroperoxyd auf molekulares Silber in der Weise wirkt, daß etwa $^1/_6$ zur Oxydation des Silbers verwendet wird, während der Rest teils durch Katalyse zerfällt, teils anderweitig zersetzt wird.

Silberoxyd entwickelt mit einer 1 proz. Lösung auch nach tagelangem Stehen fast kein Gas, in der Flüssigkeit war ziemlich viel Silber gelöst, wahrscheinlich als Silberacetat, das Silberoxyd war schwarz geworden und zum Teil in metallisches Silber verwandelt.

Dieses Verhalten des Äthylhydroperoxyds gegen Silber und Silberoxyd ist in hohem Grade bemerkenswert, weil das nicht alkylierte Hydroperoxyd gerade umgekehrt auf Silber und Silberoxyd einwirkt, indem es ersteres nicht angreift und letzteres, wie wir in einer besonderen Abhandlung „Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd“ von neuem festgestellt haben, zu metallischem Silber reduziert. Was den Verlauf der Katalyse betrifft, so wirkt metallisches Silber auf Äthylhydroperoxyd katalysierend, Silberoxyd dagegen nicht, wodurch wahrscheinlich gemacht wird, daß das Silberoxyd auch nicht katalysierend auf das Hydroperoxyd einwirkt, was direkt wegen sofortiger Reduktion desselben nicht nachgewiesen werden kann.

Platinmohr und Platinschwamm wirken auffallenderweise auf konzentriertes Äthylhydroperoxyd fast nicht ein, verdünnte Lösungen zeigen eine mäßige Gasentwickelung.

Endlich ist die energische Oxydationswirkung des Äthylhydroperoxyds auf Quecksilber sehr bemerkenswert. Die Dämpfe der Substanz schwärzen Quecksilber sofort, die Lösungen verwandeln es je nach den Verhältnissen in eine schwarze Masse, in gelbes Quecksilberoxyd oder in weiße Kristalle. Katalytische Zersetzung wurde nicht beobachtet.

Da Äthylhydroperoxyd so stark oxydierend auf die edlen Metalle Silber und Quecksilber einwirkt, so hätte man glauben sollen, daß es Zink, Aluminium und Magnesium noch energischer angreifen würde. Diese Metalle sind indessen in Pulverform ohne augenblickliche Wirkung. Ebenso wirkt roter Phosphor nicht ein. Zinkstaub und Eisessig reduzieren dagegen augenblicklich unter starker Erwärmung.

Angesäuerte Permanganatlösung wird von Äthylhydroperoxyd viel langsamer entfärbt als durch Hydroperoxyd, und zwar unter Sauerstoff-

entwickelung. Nach der von uns vertretenen Anschauung[1]) müßte hierbei die Gruppe $C_2H_5.O.O.$ durch Wegoxydation des Wasserstoffatoms entstehen, die dann unter Sauerstoffabspaltung zerfällt, wir haben indessen bisher keine Versuche angestellt, um Aufklärung über den Mechanismus dieser Reaktion zu erhalten. Jedenfalls ist aber die große Widerstandsfähigkeit der Äthylgruppe gegen die Oxydation durch den aktiven Sauerstoff, sowohl in diesem Falle als auch bei der Katalyse des Äthylhydroperoxyds, bemerkenswert.

Auf Chromsäure, Molybdänsäure und Titansäure ist Äthylhydroperoxyd ohne Wirkung, was insofern auffallend ist, als es doch in anderen Fällen, z. B. dem Silber, der schwefligen und der salpetrigen Säure gegenüber, ein starkes Oxydationsmittel ist.

Jodwasserstoff wird von dem Reagens etwa ebenso schnell wie von Hydroperoxyd zersetzt; konzentrierte Jodwasserstoffsäure und konzentriertes Äthylhydroperoxyd wirken dagegen explosionsartig aufeinander ein. Mit Jod in Kalilauge zusammengebracht, gibt die verdünnte Lösung des Äthylhydroperoxyds viel leichter und reichlicher Jodoform, als es Äthylalkohol tut. Guajaktinktur wird davon ebensowenig gebläut wie von Hydroperoxyd. Gegen Schwefelwasserstoffwasser verhält es sich ebenfalls wie Hydroperoxyd, indem langsam Schwefel abgeschieden wird. Schweflige Säure wirkt augenblicklich unter starker Erwärmung, indem Schwefelsäure und Äthylschwefelsäure entstehen. Die Äthylschwefelsäure wurde durch Darstellung des Baryumsalzes nachgewiesen. Auf Stickoxyd wirkt die Substanz nur äußerst langsam ein. Salpetrige Säure gibt augenblicklich eine ölige Abscheidung von Äthylnitrat, Äthylnitrit wird davon in Äthylnitrat verwandelt. Amylnitrit gibt Äthylnitrat und Amylalkohol. Über diese Reaktionen wird in einer besonderen Mitteilung ausführlicher berichtet.

Blut wird von der 5proz. Lösung braunschwarz gefärbt ohne nennenswerte Gasentwickelung, ein bemerkenswerter Unterschied von dem Verhalten des Hydroperoxyds.

Äthylester der Persäuren oder acylierte Derivate des Äthylhydroperoxyds.

Säureanhydriden und -chloriden gegenüber verhält sich das Äthylhydroperoxyd wie das nicht alkylierte Hydroperoxyd, also phenolähnlich. Die entstehenden Verbindungen haben zwar die Formel der Äthylester von Persäuren, zerfallen aber bei der Verseifung in die Carbonsäuren und Äthylhydroperoxyd, weshalb sie eigentlich besser als acylierte Derivate des letzteren zu bezeichnen sind.

Essigsäureanhydrid gibt auch mit verdünnten Lösungen eine ölige Abscheidung, welche nichts anderes sein kann als Acetopersäureäthylester. Die Substanz besitzt einen chlorkalkähnlichen Geruch

[1]) Ber. 33, 2488 [1900].

und wird leicht von wässeriger Natronlauge verseift. Die angesäuerte Lösung scheidet beim Zusatz von Jodkalium langsam Jod aus, enthält also Äthylhydroperoxyd und keine Spur von Acetopersäure, welche Jod sofort als schwarzes Pulver ausfällt. Genauer wurde die Substanz nicht untersucht.

Um für die Analyse einen kristallisierten Ester zu gewinnen, ließen wir p-Nitrobenzoylchlorid auf eine alkalische Lösung von Äthylhydroperoxyd einwirken. Es wurde in der Tat auch ein kristallisierter Ester erhalten, der sich aber so leicht wieder in die beiden Komponenten zersetzte, daß wir ihn ebenfalls nicht näher studierten. Bessere Resultate erzielten wir mit dem Terephtalsäureester.

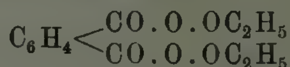
Äthylester der Terephtaldipersäure, $C_6H_4<^{CO.O.OC_2H_5}_{CO.O.OC_2H_5}$.

2 g Baryumäthylperoxyd wurden in 15 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 1 g Terephtalsäurechlorid, gelöst in der zehnfachen Menge Benzol, so lange durchgeschüttelt, bis eine abgegossene Probe der Benzollösung mit Silbernitrat nicht mehr Chlor nachweisen ließ, was ungefähr 10 Minuten dauerte. Die erhaltene Emulsion wurde zur Entfernung von kohlensaurem und terephtalsaurem Baryum durch ein mit Benzol getränktes Filter mittelst der Pumpe durchgesaugt, das Benzol vom Filtrat abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum möglichst rasch eingedunstet. Aus der stark konzentrierten Lösung kommt die Substanz in großen Blättern heraus, welche direkt analysiert wurden.

0,2002 g Substanz: 0,4132 g CO_2, 0,1005 g H_2O. — 0,0869 g Substanz brauchten 13,95 ccm $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung.

$C_{12}H_{14}O_6$. Ber. C 56,69, H 5,51, akt. O 12,60.
Gef. „ 56,29, „ 5,58, „ „ 12,84.

Die Substanz hat also die Formel



$$C_6H_4<^{CO.O.OC_2H_5}_{CO.O.OC_2H_5}$$

Sie schmilzt bei 37°, verpufft bei starkem Erhitzen und beim Schlagen und verbrennt in der Flamme wie Schießpulver. Der Körper ist in kleineren Mengen nicht gefährlich bei der Handhabung, da wir ihn z. B. beim Reiben in einer Reibschale nicht zur Explosion bringen konnten. In gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und Ligroin, ist er leicht löslich. Gegen wasserhaltige Lösungen ist er sehr empfindlich. Als eine Quantität von 3 g bei einer anderen Darstellung in feuchtem Zustande in wenig Alkohol gelöst wurde, erwärmte sich die Lösung nach einiger Zeit von selbst und zersetzte sich hierauf unter explosionsartigem Aufkochen in Terephtalsäure und Äthylhydroperoxyd. Die Substanz hat daher mehr die Eigenschaften eines Säureanhydrids als eines Esters. Bei der Verseifung mit wässerigem Alkali

wurde keine Spur von Persäure, sondern ebenfalls nur Terephtalsäure und Äthylhydroperoxyd erhalten.

Einwirkung von Äthylhydroperoxyd auf tertiäre Basen.

Äthylhydroperoxyd oxydiert tertiäre Basen wie Hydroperoxyd zu Aminoxyden. Zu diesen Versuchen diente Äthylpiperidin, welches in folgender Weise dargestellt wurde.

25 g Piperidin wurden mit 80 g Kalilauge von 42 Proz. vermischt und unter Eiskühlung und beständigem Schütteln 70 g Jodäthyl eingetropft. Die Mischung wurde dann unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis eine Probe des obenauf schwimmenden Öles nach dem Verdünnen mit Ligroin beim Zusatz eines Tropfens Schwefelkohlenstoff die Piperidinreaktion nicht mehr gab, was nach $2^1/_2$ Stunden der Fall war. Dann wurde das Öl zur Entfernung des überschüssigen Jodäthyls angesäuert und letzteres mit Wasserdampf übergetrieben. Die isolierte Base wurde hierauf erst mit Wasserdampf destilliert, mit Kali getrocknet und fraktioniert. Im Vorlauf waren nur Spuren von Piperidin nachzuweisen, die Hauptmenge siedete bei 127,5°. Die Ausbeute betrug etwa 70 Proz. der Theorie.

10 g Äthylpiperidin wurden mit 46 g Äthylhydroperoxyd von 14,3 Proz. stehen gelassen und dazwischen öfters geschüttelt, bis alles Öl sich gelöst hatte, was nach 10 Tagen der Fall war. Zur Entfernung des überschüssigen Äthylhydroperoxyds und des unveränderten Äthylpiperidins wurde die Flüssigkeit nach dem Sättigen mit Kohlensäure im Vakuum eingedunstet. Der zurückbleibende Sirup war identisch mit dem Äthylpiperidinoxyd von Wolffenstein, wie durch Vergleichung des Pikrates und des Goldsalzes festgestellt wurde. Das Pikrat zeigte nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 145 bis 146,5°, bei dem nach Wolffenstein dargestellten Präparat 145 bis 148,5°. (Wolffenstein[1]) selbst gibt den Schmelzpunkt 142 bis 144° an.)

0,2372 g Substanz: 0,3804 g CO_2, 0,1098 g H_2O. — 0,2761 g Substanz: 37,3 ccm N (5°, 717 mm).

$C_{13}H_{18}O_8N_4$.	Ber. C 43,58,	H 5,03,	N 15,64.
	Gef. „ 43,74,	„ 5,14,	„ 15,60.

Das Goldsalz wird durch Goldchlorid als Öl gefällt, welches beim Aufnehmen mit Äther und Verdunsten in Kristallen erhalten wird. Das Äthylhydroperoxyd wirkt daher auf Äthylpiperidin einfach oxydierend ein.

Äthylhydroperoxyd und primäre und sekundäre Basen.

Äthylhydroperoxyd bewirkt in einer wässerigen Lösung von Anilin sofort eine milchige Trübung. Der gebildete ölige Körper ist in Pikrin-

[1]) Ber. 31, 1555 [1898].

säure und Essigsäure nicht, in Mineralsäuren dagegen leicht löslich. Trotz mehrfacher Bemühungen ist es uns nicht gelungen, einen Einblick in die Natur dieser Substanz zu gewinnen, da sie keine kristallisierten Verbindungen gab und sehr veränderlich ist. Ebenso gibt das Reagens augenblicklich eine ölige Abscheidung, wenn man es mit Piperidin zusammenbringt. Dieser ölige Körper ist ebenfalls sehr veränderlich und machte uns durch sein chemisches Verhalten den Eindruck, als ob er eine lockere Addition von Äthylhydroperoxyd und Piperidin wäre, obgleich die geringe Löslichkeit damit schwer in Einklang zu bringen ist. Auch Diäthylamin verhält sich ähnlich.

Methylhydroperoxyd.

Zur Darstellung des Methylhydroperoxyds wurde Methylsulfat mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung in derselben Weise behandelt, wie dies bei der Äthylverbindung beschrieben ist. Die Reaktion verläuft ebenso, nur viel rascher. Das Dimethylperoxyd ist bei Zimmertemperatur gasförmig und entweicht bei der Destillation der angesäuerten Flüssigkeit; wir haben demselben keine Aufmerksamkeit geschenkt, dagegen das Methylhydroperoxyd weiter verfolgt, welches mit dem Wasser übergeht. Das Methylhydroperoxyd siedet wie das Äthylhydroperoxyd niedriger als Wasser, es kann deshalb durch nochmalige Destillation der Flüssigkeit konzentriert werden. Zur Befreiung von Methylalkohol wurde es nach der Titration mit etwas weniger als der berechneten Menge Barythydrat versetzt und im Vakuum eingedunstet. Auf Alkoholzusatz zu der stark konzentrierten Lösung schieden sich lange, glänzende Nadeln der Baryumverbindung ab, welche auf eine Tonplatte gebracht wurden. Als wir die getrocknete, nur etwa $^1/_2$ g betragende Substanz in ein Röhrchen einfüllen wollten, erfolgte eine so heftige, mit Feuererscheinung begleitete Explosion, daß wir es für ratsamer hielten, das Studium der Methylverbindungen des Hydroperoxyds aufzugeben. Bemerkenswert ist die viel größere Explosibilität der Methylverbindung als der Äthylverbindung, ein Verhalten, welches daran erinnert, daß auch das Methylnitrat viel explosiver ist als das Äthylnitrat.

---

258. Mit Victor Villiger: Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd.

(München; Ber. 34, 749 [1901].)

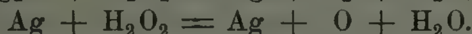
Bei der Untersuchung der Einwirkung von Äthylhydroperoxyd auf metallisches Silber stellte sich die Notwendigkeit heraus, die vorhandenen, einander widersprechenden Angaben über die Einwirkung des nicht alkylierten Hydroperoxyds auf Silberoxyd durch eigene Versuche zu kontrollieren.

Schon Thénard[1]) hat gefunden, daß Hydroperoxyd das Silberoxyd zu metallischem Silber reduziert, während letzteres das Hydroperoxyd katalytisch zerlegt, ohne dabei eine Veränderung zu erfahren. Da das metallische Silber außerordentlich heftig auch auf verdünntes Hydroperoxyd einwirkt, so folgt daraus, daß nur dann alles Silberoxyd reduziert werden kann, wenn ein Überschuß von Hydroperoxyd vorhanden ist, und das Silberoxyd nicht durch einen Überzug von Silber vor der Einwirkung geschützt wird.

In bezug auf die Quantität des entwickelten Sauerstoffs ergibt sich ferner aus den Thénardschen Beobachtungen, daß Silberoxyd unter allen Umständen mehr Sauerstoff entwickeln muß, als das Hydroperoxyd mit einem Katalysator entwickelt, da 1 Mol. Hydroperoxyd mit 1 Mol. Silberoxyd doppelt so viel Sauerstoff in Freiheit setzt, als ein Hydroperoxyd mit einem Katalysator es zu tun vermag:



$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag + O_2 + H_2O,$$



$$Ag + H_2O_2 = Ag + O + H_2O.$$

Die Theorie Thénards läßt sich daher in folgenden zwei Sätzen zusammenfassen:

1. Hydroperoxyd und Silberoxyd entwickeln unter allen Umständen mehr Sauerstoff, als das Hydroperoxyd allein es tut, wenn es durch einen Katalysator zersetzt wird.

2. Wenn der Überschuß des Hydroperoxyds genügend ist und keine mechanischen Hindernisse vorhanden sind, wird alles Silberoxyd zu metallischem Silber reduziert.

Berthelot[2]) stellte demgegenüber auf Grund neuer Versuche die Ansicht auf, daß das Hydroperoxyd, wenn es hinreichend verdünnt ist, um keine lokalen Temperaturerhöhungen zu verursachen, bei der Berührung mit Silberoxyd, und zwar auch in ganz verschiedenen Verhältnissen, genau so viel Sauerstoff entwickelt, wie es allein (d. h. mit einem Katalysator) entwickeln kann. Es folgt daraus, daß der ganze Sauerstoffgehalt des Silberoxyds bei dem Silber bleiben muß. Die Verteilung der beiden Elemente ist aber eine andere geworden, das Silberoxyd hat sich unter dem Einfluß des Hydroperoxyds in ein mechanisches Gemenge von metallischem Silber mit einem höheren Oxyde, dem Silbersesquioxyd, welches bei der Behandlung mit Säuren den überschüssigen Sauerstoff abgibt, nach folgender Gleichung verwandelt:



$$3\,Ag_2O = Ag_4O_3 + Ag_2.$$

Diese Reaktion erstreckt sich auf die ganze Menge des vorhandenen Silberoxyds, wenn mindestens die äquivalente Menge von Hydroperoxyd vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, so bleibt Silberoxyd unverändert. In allen Fällen wird die ganze Menge des Hydroperoxyds nach folgender Gleichung zerstört:



$$3\,H_2O_2 + 3\,Ag_2O = O_3 + Ag_4O_3 + Ag_2 + 3\,H_2O.$$

---

[1]) Ann. chim. phys. 9, 96 [1818]. — [2]) Compt. rend. 90, 572 [1880].

Die im folgenden mitgeteilten, von uns angestellten Versuche haben nun die Richtigkeit der Angaben Thénards vollständig bestätigt, während wir nicht imstande waren, dieselben mit den Beobachtungen Berthelots in Einklang zu bringen.

Experimentelles.

Zur Anstellung der folgenden Versuche bedienten wir uns des reinen Hydroperoxyds von Merck, und wählten eine Verdünnung, welche der von Berthelot angewandten sehr nahe kam. Letzterer benutzte bei einer Reihe von Versuchen Hydroperoxyd, von welchem 50 ccm 122 ccm Sauerstoff gaben, das unserige sollte, nach der Titration zu schließen, 124,7 ccm Sauerstoff entwickeln. Das Silberoxyd wurde mit einer aus Natrium frisch dargestellten Natronlauge gefällt und etwa 20 mal durch Dekantieren ausgewaschen.

Satz I der Thénardschen Theorie: Hydroperoxyd und Silberoxyd entwickeln unter allen Umständen mehr Sauerstoff, als das Hydroperoxyd allein es tut, wenn es durch einen Katalysator zersetzt wird.

Vorversuch.

Zunächst wurde durch einen Versuch kontrolliert, ob aus dem Hydroperoxyd durch einen Katalysator soviel Sauerstoff entwickelt wird, wie dem durch Titration ermittelten Gehalt an aktivem Sauerstoff entspricht, und zweitens, ob Platinschwamm und metallisches Silber sich als Katalysatoren gleich verhalten. Zur Anstellung des Versuches wurden zwei etwa 150 ccm fassende Kolben in einem und demselben Bade von Wasser, dessen Temperatur während der Versuchsdauer sich nur um einen Grad änderte, der eine mit 0,6 g frisch dargestelltem Platinschwamm, der andere mit 1 g molekularem Silber beschickt. Hierauf wurden durch einen Tropftrichter 50 ccm Hydroperoxyd mit einem Male zufließen gelassen und mit 10 ccm Wasser nachgespült. Die Sauerstoffentwickelung war bei dem den Platinschwamm enthaltenden Gefäß anfangs etwas energischer, nach 3stündigem Stehen war das Volumen des entwickelten Sauerstoffs indessen fast gleich und betrug in beiden Fällen unkorrigiert 134 ccm. Durch 5 Minuten langes Schütteln nahm das Volumen beim Silber um 7, beim Platinschwamm um 5 ccm zu. Nach der Korrektur stand das entwickelte Sauerstoffvolumen in folgendem Verhältnis zum berechneten.

	Ber.	Pt	Ag
Sauerstoff	124,7	121,1	123,8 ccm.

Man sieht hieraus: 1. daß die Katalysatoren annähernd soviel Sauerstoff entwickeln, als der Rechnung entspricht; 2. daß Platinschwamm und molekulares Silber sich annähernd gleich verhalten, und

3. daß der Sauerstoff auch nach 3stündigem Stehen und trotz der Gegenwart von pulverförmigen Körpern noch zum Teil in übersättigter Lösung vorhanden ist.

Erster Versuch.

Zur Kontrolle der Angabe Berthelots, daß Silberoxyd ebensoviel Sauerstoff entwickelt wie ein Katalysator, wurde ein Kolben mit 0,6 g Platinschwamm, der andere mit 3 g ausgewaschenem Silberoxyd beschickt, und wieder 50 ccm Hydroperoxyd zugegeben. Die Gasentwickelung war bei dem Silberoxyd eine sehr viel schnellere, nach einer halben Stunde wurde die Differenz der Volumen geringer, das aus dem Silberoxyd entwickelte Gas nahm aber immer noch ein größeres Volumen ein. Wie beträchtlich die durch Übersättigung im Wasser zurückgehaltene Sauerstoffmenge ist, geht daraus hervor, daß der mit Platinschwamm beschickte Kolben bei 20 Minuten langem Schütteln noch 50 ccm, der mit Silberoxyd beschickte noch 40 ccm Sauerstoff entwickelte. Da Silberoxyd das Hydroperoxyd fast augenblicklich zerstört, kann man daraus schließen, daß diese große Menge von Sauerstoff in beiden Fällen nur durch Übersättigung zurückgehalten wird.

Berücksichtigt man ferner, daß bei dem vorliegenden Versuch pulverförmiges Silber und Platinschwamm zugegen waren, so wird man sich nicht darüber verwundern können, wenn bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf stark saure Permanganatlösung so reichlich übersättigte Lösungen von Sauerstoff entstehen. Berthelot[1]) hat diese Übersättigung als eine „sursaturation chimique" bezeichnet. Da in dem vorliegenden Fall durch die Wirkung des Platinschwammes, der die sursaturation chimique aufheben soll, eine ähnliche übersättigte Lösung entsteht, müßte man nach Berthelot annehmen, daß auf ganz ähnlichem Wege entstehende und sich ganz ähnlich verhaltende Sauerstofflösungen bald physikalisch, bald chemisch übersättigt sind, was doch wenig wahrscheinlich ist.

Das Endergebnis des Versuches war folgendes:

	Ber. für H_2O_2	Pt	Ag_2O
ccm Sauerstoff . . .	124,7	120,5	142,9

Das Silberoxyd hat also 22,4 ccm Sauerstoff mehr entwickelt als Platinschwamm und 18,2 ccm mehr, als das Hydroperoxyd, nach der Bestimmung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff, entwickeln sollte.

Berthelot gibt an, daß bei diesem Versuch genau soviel Sauerstoff entwickelt wird, wie das vorhandene Hydroperoxyd mit einem Katalysator liefert. Als er dann in den Kolben verdünnte Schwefelsäure einfließen ließ und kochte, entwickelte sich noch ein Volumen Sauerstoff, welches dem dritten Teil des zuerst erhaltenen entsprach. Er nahm an, daß dieses letztere Quantum aus der Silberverbindung ent-

[1]) Compt. rend. **131**, 637 [1900].

wickelt wird, während wir gefunden haben, daß es in dem Wasser im übersättigten Zustande enthalten ist, da das Silber nach dem Abgießen des Wassers beim Zusatz von Schwefelsäure und Kochen keinen Sauerstoff entwickelt.

Wenn man gut ausgewaschenes Silberoxyd vorsichtig mit Hydroperoxyd übergießt, beobachtet man, daß die Oberfläche des Silberoxyds in helles metallisches Silber verwandelt wird, während am Boden eine Schicht von dunkel gefärbtem Silberoxyd verbleibt. Diese Erscheinung beruht offenbar darauf, daß das reduzierte Silber das Hydroperoxyd katalysiert und daher die Einwirkung desselben auf die tiefer liegenden Schichten des Silberoxyds verhindert.

Hieraus geht hervor, daß, wenn man beim Eintragen des Hydroperoxyds schüttelt, oder noch besser, wenn man das Hydroperoxyd unter Umschütteln tropfenweise zutreten läßt, mehr Silberoxyd reduziert werden muß. Ob alles Silberoxyd von einem Überschuß von Hydroperoxyd reduziert wird, muß davon abhängen, ob die Schicht metallischen Silbers, welche das Silberoxyd umkleidet, immer wieder entfernt wird. Geschieht dies durch mechanisches Verreiben, so sollte alles Silberoxyd reduziert werden. Alle diese Erwartungen werden nun auch bestätigt, wie folgende Versuche zeigen.

Zweiter Versuch.

Es wurden drei Parallelversuche angestellt:

I. Die äquivalente Menge Hydroperoxyd wurde auf einmal zu dem Silberoxyd zugegeben.

II. Die äquivalente Menge Hydroperoxyd wurde allmählich unter Umschwenken zugefügt.

III. Ein Äquivalent Hydroperoxyd wurde mit $^1/_5$ Äquivalent Silberoxyd genau wie bei II. zusammengebracht.

In allen drei Fällen wurde die Gasentwickelung durch 20 Minuten langes Schütteln zu Ende geführt.

	I	II	III
O-Gehalt des H_2O_2	124,7	124,7	124,7
O-Gehalt des Ag_2O	125,1	125,1	25,0
Summe . . .	249,8	249,8	149,7
Entwickelter O	150,8	185,2	145,0
O aus dem Ag_2O	26,1	60,5	20,3

Hieraus ergibt sich also, daß bei dem dritten Versuch, bei welchem unter Umschwenken ein Überschuß von Hydroperoxyd zugesetzt wurde, nahezu aller Sauerstoff des Silberoxyds zur Oxydation des Hydroperoxyds verbraucht wurde, während dies beim ersten Versuch, bei welchem nur die äquivalente Menge angewandt und nicht umgeschüttelt wurde,

nur zu $^1/_5$ der Fall war. Bei dem zweiten Versuch betrug, trotzdem daß nur die äquivalente Menge zugesetzt wurde, die Quantität des dem Silberoxyd entzogenen Sauerstoffs die Hälfte des darin enthaltenen, weil das Hydroperoxyd unter fortwährendem Umschwenken und tropfenweise mit dem Silberoxyd in Berührung gebracht war.

Es ist dies ein eklatanter Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme, daß die Wirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd durch die Gleichung



$$H_2O_2 + Ag_2O = Ag_2 + O_2 + H_2O$$

ausgedrückt und nur durch den katalytischen Einfluß des metallischen Silbers durch Zerstörung eines Teils des Hydroperoxyds beeinflußt wird.

Um endlich noch den fast überflüssigen Beweis beizubringen, daß das Silberoxyd bei inniger Berührung mit Hydroperoxyd gänzlich reduziert wird, wurde noch folgender Versuch angestellt.

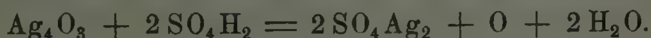
Dritter Versuch.

In einer mit Eis gekühlten Reibschale wurde 1 Mol.-Gew. Silberoxyd unter Verreiben mit 5 Mol.-Gew. Hydroperoxyd tropfenweise versetzt, der Niederschlag mit 10prozentiger Schwefelsäure ausgekocht und im Filtrat das Silber als Chlorsilber bestimmt. Gefunden: ungelöstes Ag 0,4595 g, AgCl 0,0020 g. Das heißt, praktisch ist alles Silberoxyd reduziert worden.

Satz II der Thénardschen Theorie: Wenn der Überschuß des Hydroperoxyds genügend ist und keine mechanischen Hindernisse vorhanden sind, wird alles Silberoxyd zu metallischem Silber reduziert.

Durch den dritten Versuch in Verbindung mit der Beobachtung, daß die vom Silberoxyd abgegebene Menge Sauerstoff ganz von den äußeren Bedingungen abhängt, ist nun auch die Richtigkeit dieses zweiten Satzes der Thénardschen Theorie bewiesen.

Das Silbersesquioxyd Berthelots. Reines, vollkommen ausgewaschenes Silberoxyd gibt nie die schwarzen Flocken, welche Berthelot, neben metallischem Silber, als das Einwirkungsprodukt von Hydroperoxyd auf Silberoxyd betrachtet. Es bildet sich nur bei Gegenwart von Alkali. Nach Berthelot sollen diese schwarzen Flocken ein Silbersesquioxyd sein, welches beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure nach folgender Gleichung in Sauerstoff und Silbersulfat zerlegt werden soll:



$$Ag_4O_3 + 2\,SO_4H_2 = 2\,SO_4Ag_2 + O + 2\,H_2O.$$

Vierter Versuch.

Um die Richtigkeit dieser Angabe zu prüfen, stellten wir uns genau nach Berthelots Vorschrift durch Zusatz von Natronlauge zu einem Gemisch von Silbernitrat und Hydroperoxyd, in welchem Silberoxyd und

Hydroperoxyd im Verhältnis 1 : 5 standen, den schwarzen Niederschlag dar, wuschen denselben mit ausgekochtem, auf 0° abgekühltem Wasser aus und brachten denselben in den Gasentwickelungsapparat. Dieser wurde darauf ganz mit kalter, vorher ausgekochter Schwefelsäure 1 : 5 gefüllt und zum Kochen erhitzt. Angewandt wurden 7,33 g Silbernitrat und 508 ccm Hydroperoxyd von 0,721 Proz. Gehalt. Erhalten wurden an Gas 1,55 ccm, während nach Berthelot sich 80,35 ccm Sauerstoff hätten entwickeln müssen. Die erhaltene Gasmenge bestand aus 0,5 ccm Sauerstoff, 0,4 ccm Kohlensäure und 0,65 ccm Stickstoff. Praktisch hat sich also gar kein Sauerstoff entwickelt.

Das Resultat dieser Untersuchung ist demnach, daß die Angaben Thénards über die Einwirkung von Silberoxyd auf Hydroperoxyd vollständig bestätigt wurden, während unsere Versuche weder in bezug auf das Volumen des entwickelten Sauerstoffs, noch in bezug auf die Bildung eines Silbersesquioxyds mit den Beobachtungen Berthelots in Einklang zu bringen waren.

---

259. Mit Victor Villiger: Über die salpetrige Säure.

(München; Ber. 34, 755 [1901].)

Bei dem Studium des Verhaltens des Äthylhydroperoxyds machten wir die auffällige Beobachtung, daß dasselbe mit Äthylnitrit augenblicklich Äthylnitrat liefert, während Äthylnitrit mit Hydroperoxyd in Alkohol und Salpetersäure zerfällt. Wir wurden dadurch zu einigen Versuchen über das Verhalten der salpetrigen Säure veranlaßt, welche wir im folgenden zusammenstellen.

I. Esterifikation der salpetrigen Säure.

Es ist allgemein bekannt, daß die salpetrige Säure sich sehr leicht esterifizieren läßt, dagegen scheint noch nicht betont worden zu sein, daß die Esterifikation auch in verdünnter, wässeriger Lösung so schnell wie eine Salzbildung erfolgt. Am auffallendsten ist das beim Benzylalkohol. Trägt man in die angesäuerte, wässerige Lösung dieses Alkohols Natriumnitrit ein, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich durch Abscheidung von Benzylnitrit. Da über diesen Körper nur Angaben von Hollemann vorliegen, die nicht zutreffend sind, haben wir ihn analysiert und seine Eigenschaften festgestellt.

Benzylnitrit.

Zur Darstellung desselben wurden 10 g Benzylalkohol mit 60 ccm Wasser und 25 g 30proz. Schwefelsäure gemischt und unter Kühlung im Kältegemisch mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in 100 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Das gebildete Öl wurde

mit Äther aufgenommen, mit Soda entsäuert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Unter 35 mm Druck ging fast alles bei 80 bis 83° über. Benzylalkohol siedet unter demselben Druck bei 115,5 bis 116°, also etwa 35° höher. Es ist dies eine Differenz im Siedepunkt, welche z. B. auch derjenigen des Amylnitrits und des Amylalkohols, 98 und 132°, also 34°, entspricht. Das Benzylnitrit ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem spezifischen Nitritgeruch, ohne jede Reizwirkung auf Nasen- und Augenschleimhaut. Es zersetzt sich beim Aufbewahren sehr schnell. Schon nach 2 Tagen hatte sich die Flüssigkeit grün gefärbt, sie trübte sich dann durch Wasserabscheidung unter Entwickelung salpetriger Dämpfe. Hierbei entsteht in reichlicher Menge Benzaldehyd, der durch die Bisulfitverbindung nachgewiesen wurde. Ein Zusatz von Seignettesalz erhöht die Beständigkeit, wie auch bei den anderen Alkylnitriten.

Zur Analyse wurde die bei 80 bis 81° übergegangene Fraktion benutzt.

0,2848 g Substanz: 0,6386 g CO_2, 0,1333 g H_2O. — 0,2506 g Substanz: 22,5 ccm N (13°, 724 mm).

$C_7H_7O_2N$.	Ber.	C 61,31,	H 5,11,	N 10,22.
	Gef.	„ 61,15,	„ 5,20,	„ 10,13.

Hollemann[1]) hat durch Behandlung von Silbernitrit mit Benzylchlorid, neben Phenylnitromethan, eine Substanz erhalten, von der er angibt, sie sei der Analyse nach reines Benzylnitrit. Dies kann aber unmöglich der Fall gewesen sein, da sein Präparat 55° höher siedet als das unserige, also ungefähr 20° höher als Benzylalkohol, und die Augen stark reizende Dämpfe entwickelt. Was diese Substanz gewesen ist, bleibt dahingestellt, jedenfalls ist sie aber als Benzylnitrit aus der Literatur zu streichen.

II. Verseifung der Ester der salpetrigen Säure durch Mineralsäuren.

Äthyl- und Amylnitrit werden bekanntlich durch Mineralsäuren äußerst leicht verseift, wovon man schon seit langer Zeit Anwendung zur Nitrosierung usw. macht. Wir führen diese Tatsache hier nur der Vollständigkeit halber an. Wenn die bei der Verseifung entstehende salpetrige Säure durch Oxydation oder auf irgend eine andere Weise entfernt wird, erfolgt die Verseifung fast augenblicklich und vollständig.

III. Verhalten der salpetrigen Säure gegen Hydroperoxyd.

Hydroperoxyd oxydiert die salpetrige Säure mit ähnlicher Leichtigkeit zu Salpetersäure wie saure Permanganatlösung. Da wir in der Literatur keine Angaben hierüber gefunden haben, stellten wir folgende Versuche an.

---

[1]) Rec. 13, 401 [1894].

Eine Hydroperoxydlösung von 0,2 Proz. Gehalt wurde angesäuert und in einer Kohlensäureatmosphäre mit wechselnden Mengen einer 1 proz. Natriumnitritlösung versetzt. Es zeigte sich dabei, daß bei Anwendung äquivalenter Mengen beide Substanzen vollständig verschwanden. In den anderen Fällen stimmte die Titration mit dem Gehalte an überschüssig zugesetztem Hydroperoxyd oder salpetriger Säure, welche qualitativ nachweisbar waren. Es ergibt sich daraus, daß die Reaktion ganz glatt verläuft und gestatten würde, die salpetrige Säure mittelst Hydroperoxyd zu titrieren.

IV. Einwirkung von Hydroperoxyd auf Alkylnitrite.

Alkylnitrite werden von Hydroperoxyd beinahe ebenso leicht angegriffen wie die salpetrige Säure. Wir hatten erwartet, dabei Alkylnitrate zu erhalten, und waren daher überrascht, als wir beobachteten, daß die Nitrite durch Oxydation in Salpetersäure und Alkohol zerfallen.

Versetzt man Äthylnitrit mit einer verdünnten Lösung von 1 Mol. reinem, säurefreiem Hydroperoxyd, so löst sich beim Schütteln alles in wenigen Augenblicken unter Erwärmung auf, während das Hydroperoxyd vollständig verschwindet. Aus der Flüssigkeit, welche aus 5 g Äthylnitrit erhalten worden war, konnten durch wiederholtes Fraktionieren 1,1 g Äthylalkohol vom Siedepunkt 76 bis 77° bei 711 mm Barometerdruck gewonnen werden. Neben Alkohol hatte sich etwas Acetaldehyd gebildet, welcher qualitativ nachgewiesen wurde. Schüttelt man Amylnitrit mit der $1^1/_2$ Mol. entsprechenden Menge von reinem Hydroperoxyd, so ist nach viertelstündigem Schütteln auf der Maschine alles Hydroperoxyd verschwunden. Durch fraktionierte Destillation der abgehobenen, farblosen Ölschicht wurde der gebildete Amylalkohol isoliert. 5 g Amylnitrit lieferten 2,6 g Amylalkohol vom Siedepunkt 125 bis 131°. Auch hier rührt der etwas zu niedrig gefundene Siedepunkt des Alkohols von einem kleinen Gehalt an Valeraldehyd her.

V. Äthylhydroperoxyd und salpetrige Säure.

50 g 10 proz., alkoholfreies Äthylhydroperoxyd wurden mit 25 g 30 proz. Schwefelsäure vermischt und unter Eiskühlung 56 g 10 proz. Natriumnitritlösung, 1 Mol. entsprechend, zugetropft. Es bildet sich momentan ein schweres Öl, welches nach dem Sättigen der Flüssigkeit mit Ammoniumsulfat auf die Oberfläche trat und nach dem Abheben mit Soda gewaschen wurde. Nach dem Trocknen ging die Flüssigkeit bei 84,5 bis 86,5° unter 725 mm Druck über und erwies sich als identisch mit Äthylnitrat. Die Ausbeute betrug 50 Proz. der Theorie.

VI. Äthylhydroperoxyd und Äthylnitrit.

11,5 g 14,3 proz., alkoholfreies Äthylhydroperoxyd wurden mit einem kleinen Überschuß von Äthylnitrit geschüttelt. In ganz kurzer Zeit

hatte sich ein schweres Öl gebildet, welches bei der Destillation bei 85 bis 86° unter 724 mm Druck überging und alle Eigenschaften des Äthylnitrats besaß.

VII. Äthylhydroperoxyd und Amylnitrit.

30 g 12 proz. Äthylhydroperoxyd wurden unter Kühlung mit 5 g Amylnitrit behandelt. Nach etwa $^1/_2$ stündigem Schütteln war das Öl farblos geworden und wirkte nicht mehr auf angesäuerte Jodkaliumlösung ein. Nach dem Aufnehmen in wenig Äther, Waschen mit verdünnter Natronlauge und Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde das Produkt mehrmals systematisch fraktioniert mit folgendem Resultat:

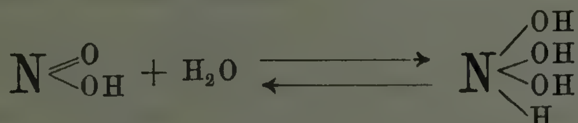
1. Fraktion vom Siedepunkt	85 bis	90°	1,4 g
2. „ „ „	90 „	105°	0,5 „
3. „ „ „	105 „	126°	0,7 „
4. „ „ „	126 „	132°	1,15 „

Die Fraktion vom Siedepunkt 85 bis 90° war ein schweres, mit weißer Flamme brennendes Öl, Eigenschaften, die dem Äthylnitrat zukommen; die Fraktion vom Siedepunkt 126 bis 132° bestand aus nahezu reinem Amylalkohol.

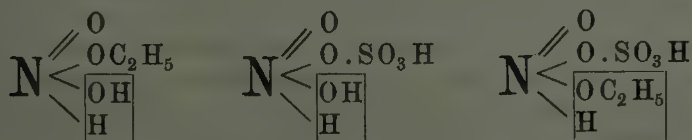
Amylnitrat (Siedepunkt 147 bis 148°) ließ sich unter den Reaktionsprodukten nicht auffinden.

Theoretisches.

Die im obigen geschilderten, eigentümlichen Reaktionen lassen sich alle von einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte aus erklären, wenn man annimmt, daß die salpetrige Säure Wasser oder Derivate des Wassers addieren kann unter Bildung eines Hydrates, das in seiner Zusammensetzung der phosphorigen Säure entspricht, und daß dieses Hydrat wieder Wasser oder Alkohol abspaltet unter Rückbildung der salpetrigen Säure oder eines Derivates derselben.



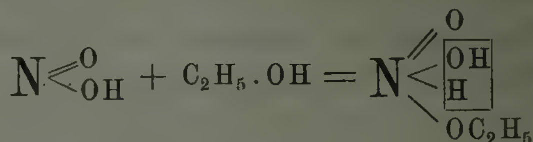
Die Hydroxyle dieser labilen Säure können ersetzt sein durch Alkoxyl oder die negativen Ionen von Säuren, zu denen die Hydroperoxyde zu rechnen sind. Die Kombinationen, welche in Betracht kommen, sind folgende:

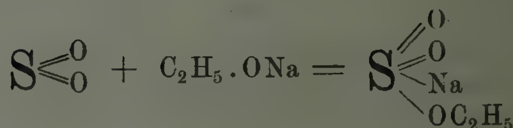


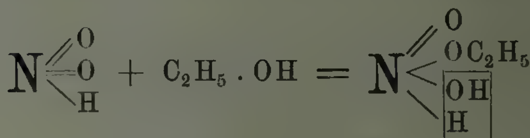
Es gilt nun die Regel, daß, wenn Alkoxyl und Hydroxyl konkurrieren, letzteres als Wasser austritt, und zweitens, daß, wenn ein negatives Ion

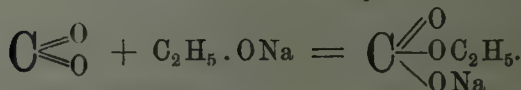
am Stickstoff sitzt, dieses nicht abgespalten wird, sondern Hydroxyl oder Alkoxyl in Form von Wasser oder Alkohol, wie in obigen Formeln angedeutet ist.

I. Die leichte Esterifizierbarkeit der salpetrigen Säure erklärt sich dadurch, daß sie auf einem Additionsvorgang beruht, welcher momentan stattfinden kann. Die Esterifizierung dieser Säure entspricht, wenn man die gewöhnliche Formel der salpetrigen Säure zugrunde legt, der Bildung von Natriumäthylsulfit aus Schwefeldioxyd und Natriumäthylat, dagegen der Bildung von Äthylcarbonat, wenn man von der tautomeren Formel ausgeht.

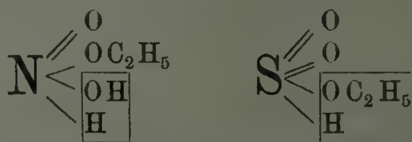






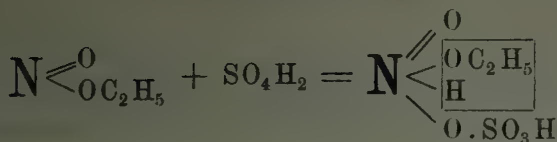


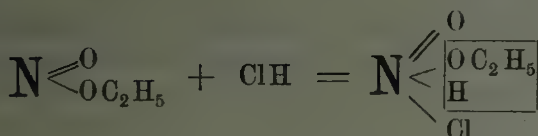
Der Grund, weshalb die salpetrige Säure einen Ester, Schwefeldioxyd dagegen eine unbeständige Estersäure liefert, liegt einfach in der unpaaren Wertigkeit des Stickstoffs, wie man aus folgender Zusammenstellung sieht:



II. Der Grund der leichten Verseifbarkeit der Ester der salpetrigen Säure durch Mineralsäuren ist in der Bildung additioneller Verbindungen zu suchen, die nach der oben angeführten Regel so zerfallen, daß der Säurerest mit dem Stickstoff in Verbindung bleibt.

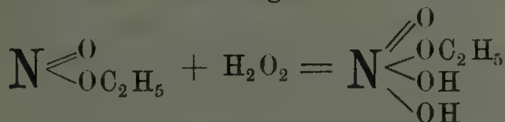
Äthylnitrit und verdünnte Schwefelsäure geben eine additionelle Verbindung, welche in Alkohol und Bleikammerkristalle zerfällt. Letztere werden von Wasser hydrolysiert, und die entstandene salpetrige Säure gibt mit Alkohol wieder Äthylnitrit, wenn erstere nicht durch Oxydation, Bildung von Diazosalzen, oder auf irgend eine andere Weise beseitigt wird. Ebenso verhält sich Chlorwasserstoff, der mit Äthylnitrit eine additionelle Verbindung gibt, die in Nitrosochlorid und Alkohol zerfällt.

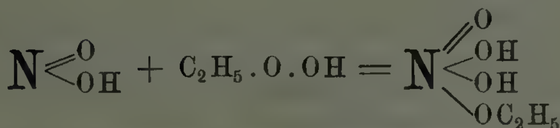




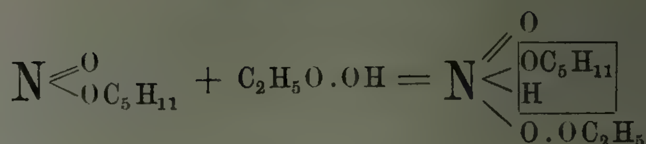
Die Einwirkung der Hydroperoxyde auf die salpetrige Säure und ihre Ester.

Salpetrige Säure und ihre Ester werden durch Hydroperoxyde in Salpetersäure oder Alkylnitrate übergeführt. Man könnte geneigt sein, diese Reaktionen einer direkten Oxydationswirkung der Hydroperoxyde zuzuschreiben, es ist aber leicht zu zeigen, daß dies unzulässig ist. Äthylnitrit und Hydroperoxyd geben Salpetersäure und Alkohol, das dieselben Elemente enthaltende Substanzenpaar — salpetrige Säure und Äthylhydroperoxyd — dagegen Äthylnitrat und Wasser. Wenn die Hydroperoxyde oxydierend wirken würden, so müßte sich das Band, welches in ihnen die beiden Sauerstoffatome zusammenhält, lösen unter Bildung der additionellen Verbindungen:



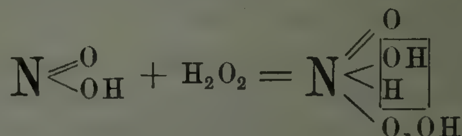


Da diese beiden additionellen Verbindungen nun aber identisch sind, kann das erste Stadium der Einwirkung der Hydroperoxyde nicht in einer Oxydation bestehen, sondern muß auf der Anlagerung der Ionen, einerseits H und andererseits O_2H oder $O_2C_2H_5$, beruhen. Diese negativen Ionen verhalten sich offenbar wie die Ionen der Schwefelsäure und des Chlorwasserstoffs, es kann daher nicht auffallen, daß sie am Stickstoff verbleiben, während Wasser oder Alkohol abgespalten wird. Die Folge davon ist endlich die Bildung von Nitrosopersäure oder von ihrem Ester, die sich schließlich freiwillig in Salpetersäure resp. Äthylnitrat umlagern. Zur Beseitigung der letzten Zweifel an der Richtigkeit dieser Anschauung wurde Amylnitrit mit Äthylhydroperoxyd behandelt. Beruht die Wirkung des letzteren auf einer Oxydation, so mußten Amylnitrat und Alkohol gebildet werden, findet aber eine additionelle Verbindung statt, in welcher der negative Rest aus $.O.OC_2H_5$ besteht, so kann nur Amylalkohol abgespalten und Äthylnitrat erzeugt werden. Der Versuch hat das letztere Resultat ergeben.



Im folgenden sollen nun die einzelnen, von uns angestellten Versuche über die Einwirkung der Hydroperoxyde auf salpetrige Säure und ihre Ester von diesem Gesichtspunkt aus besprochen werden.

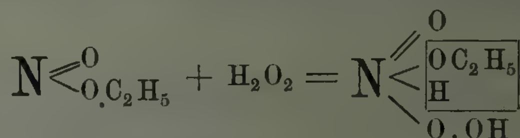
III. Salpetrige Säure wird von Hydroperoxyd augenblicklich zu Salpetersäure oxydiert. Der Vorgang ist nach obigem folgendermaßen aufzufassen:



Die additionelle Verbindung zerfällt in Wasser und Nitrosopersäure, welche sich augenblicklich zu Salpetersäure umlagert.

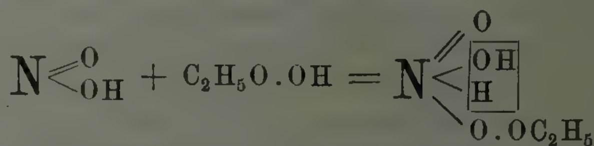
IV. Alkylnitrite werden von Hydroperoxyd zu Salpetersäure und Alkohol oxydiert.

Die additionelle Verbindung zerfällt, der Theorie gemäß, in Alkohol und Nitrosopersäure. Letztere lagert sich zu Salpetersäure um:

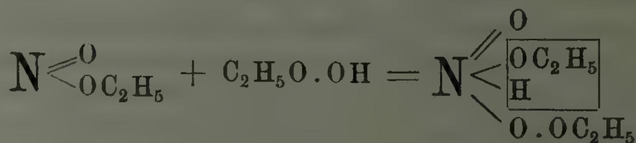


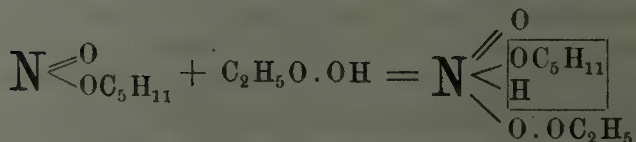
V. Salpetrige Säure gibt mit Äthylhydroperoxyd augenblicklich Äthylnitrat.

Die additionelle Verbindung zerfällt in Wasser und den Ester der Nitrosopersäure, der sich zu Äthylnitrat umlagert.



VI. und VII. Äthylnitrit und Amylnitrit geben mit Äthylhydroperoxyd Äthylnitrat und Äthyl- resp. Amylalkohol.





260. Mit Victor Villiger: Über Persäuren und Peroxydsäuren zweibasischer organischer Säuren.

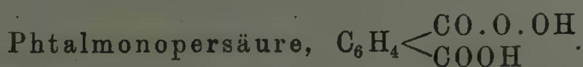
(München; Ber. **34**, 762 [1901].)

Im folgenden teilen wir einige Beobachtungen mit, die zur Ergänzung unserer früheren Publikationen [1]) dienen sollen.

Brodie hat schon die Bildung von Monopersäuren zweibasischer organischer Säuren beobachtet und namentlich das Baryumsalz der Camphermonopersäure untersucht. v. Pechmann und Vanino [2]) haben ferner durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumperoxydhydrat ein Phtalylsuperoxyd dargestellt, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich war.

Vanino und Edmund Thiele [3]) haben dann nach derselben Methode ähnliche Superoxyde aus Bernsteinsäure und Fumarsäure erhalten. Über die Natur dieser Verbindungen läßt sich nichts Bestimmtes sagen, da die Molekulargewichtsbestimmung wegen der Schwerlöslichkeit derselben unmöglich war. Jedenfalls spricht die Schwerlöslichkeit des Succinylperoxyds aber für eine kompliziertere Struktur derselben. Mit Alkalien behandelt, liefert das Phtalperoxyd von v. Pechmann und Vanino Phtalmonopersäure, was aber auch keinen Aufschluß über die Molekulargröße dieser Verbindung gibt.

In der vorliegenden Abhandlung sind nun folgende Abkömmlinge des Hydroperoxyds beschrieben: Phtalmonopersäure, Peroxydphtalsäure und deren Ester, sowie Terephtaldipersäure. Der Äther der letzteren ist in der Abhandlung über Äthylhydroperoxyd beschrieben, weil derselbe für die Charakteristik desselben wichtig ist.



Phtalmonopersäure, $C_6H_4<^{CO.O.OH}_{COOH}$.

Brodie [4]) hat die Monopersäuren zweibasischer Säuren durch die Behandlung von Anhydriden mit Baryumperoxydhydrat dargestellt. Er wandte Bernsteinsäureanhydrid und Camphersäureanhydrid an und erhielt aus dem letzteren ein Baryumsalz der Camphermonopersäure, welches bei der Analyse stimmende Zahlen lieferte.

Wir fanden, daß das Phtalsäureanhydrid mit Leichtigkeit eine Monopersäure gibt, welche sich durch verhältnismäßige Beständigkeit auszeichnet, so daß wir imstande waren, die Eigenschaften derselben im freien Zustande festzustellen, was bisher bei einer von einer zweibasischen Säure abgeleiteten Monopersäure noch nicht geschehen ist.

---

[1]) Ber. **33**, 858, 1569, 2479 [1900]. — [2]) Ber. **27**, 1510 [1894]. — [3]) Ber. **29**, 1724 [1896]. — [4]) Lieb. Ann. Suppl. **3**, 217 [1864].

Wenn man Phtalsäureanhydrid mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung schüttelt, so werden gleichzeitig die Salze der Monopersäure und der Peroxydphtalsäure gebildet. Da letztere viel schwerer löslich ist, kann man sie mit Säuren ausfällen und die Monopersäure aus dem Filtrat ausäthern. Hierbei ist zu bemerken, daß während des Schüttelns mit der alkalischen Lösung ein Teil der Peroxydphtalsäure in Phtalsäure und Phtalmonopersäure gespalten wird, so daß die letztere mit Phtalsäure verunreinigt wird. Da die Bildung der Peroxydphtalsäure um so mehr zurücktritt, je mehr Hydroperoxyd man anwendet, so wird die Phtalmonopersäure um so reiner, d. h. freier von Phtalsäure, je größer dieser Überschuß ist.

50 ccm Hydroperoxyd von 2,3 Proz., entsprechend 5 Mol., wurden mit 3,7 ccm Natronlauge von 20 Proz., entsprechend 2 Mol., versetzt und unter guter Eiskühlung mit 1 g fein gepulvertem Phtalsäureanhydrid geschüttelt. Als nach einer Minute beinahe alles gelöst war, wurde die Flüssigkeit in teilweise gefrorene verdünnte Schwefelsäure eingegossen, durch Filtrieren über Glaswolle von einer geringen Menge Phtalsäureanhydrid befreit und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit konzentrierter Ammoniumsulfatlösung von Hydroperoxyd befreit und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum in einem trockenen Kohlensäurestrom eingedampft. Es hinterbleibt die Phtalmonopersäure hierbei als Sirup, der in konzentrisch gruppierten Nadeln erstarrt. Die verriebene und getrocknete Substanz wurde direkt analysiert. Aus der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ergab sich, daß die Säure noch etwa 9 Proz. Phtalsäure enthält, es war aber nicht möglich, sie davon zu befreien.

0,3167 g Substanz: 0,6144 g CO_2, 0,1003 g H_2O. — 0,2275 g Substanz brauchten 22,8 ccm $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung.

$C_8H_6O_5$. Ber.	C 52,75,	H 3,30,	akt. O 8,79.
Gef.	„ 52,91,	„ 3,52,	„ „ 8,02.

Die Phtalmonopersäure ist leicht löslich in Wasser, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Chloroform und Benzol. Sie riecht nach Chlorkalk, erweicht bei ungefähr 110° unter Gasentwickelung und erstarrt dann gleich wieder zu Phtalsäure, welche bei 184° wieder schmilzt. Die Säure verhält sich ganz wie Benzopersäure, macht aus Jodwasserstoff augenblicklich Jod frei, gibt mit Anilinwasser Nitrosobenzol und wirkt weder auf Chromsäure noch auf Titanschwefelsäure ein. Beim Kochen mit Wasser wird sie in Phtalsäure und Hydroperoxyd gespalten, ebenso beim Behandeln mit überschüssigem Alkali, jedoch weniger leicht als Benzopersäure. Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Phtalsäureanhydrid gibt sie in reichlicher Ausbeute Peroxydphtalsäure.

Phtalmonopersäure erhält man auch aus dem von v. Pechmann und Vanino beschriebenen Phtalperoxyd beim Verseifen mit der berechneten Menge eiskalter Natronlauge.



Peroxydphtalsäure, $C_6H_4\!<\!{CO.O.O.CO \atop CO_2H \quad HO_2C}\!>\!C_6H_4$.

Die auf die angegebene Weise mit ganz reinem Hydroperoxyd dargestellte Säure wurde nach dem Fällen getrocknet und direkt analysiert, weil sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit und leichten Verseifbarkeit sich nicht umkristallisieren läßt.

Zur Darstellung wurden 60 ccm reines Hydroperoxyd von 2,3 Proz. Gehalt mit 30 ccm 10 proz. Natronlauge und 9 g fein gepulvertem Phtalsäureanhydrid unter guter Eiskühlung geschüttelt. Als nach 1 bis 2 Min. beinahe alles gelöst war, wurde in gut gekühlte, verdünnte Schwefelsäure hineinfiltriert und das abgeschiedene Kristallpulver abgesaugt, gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0,2557 g Substanz: 0,5436 g CO_2, 0,0732 g H_2O. — 0,2190 g Substanz: 0,4657 g CO_2, 0,0622 g H_2O. — 0,1965 g Substanz brauchten 11,8 ccm $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung. — 0,2390 g Substanz brauchten 14,4 ccm $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung.

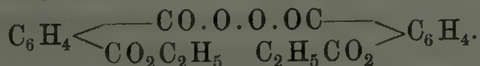
$C_{16}H_{10}O_8$.	Ber.	C 58,18,	H 3,03,	akt. O 4,85.
	Gef.	„ 57,98, 58,00,	„ 3,18, 3,16,	„ „ 4,80, 4,82.

Da die letztere Sauerstoffbestimmung einige Tage später ausgeführt wurde, ergibt sich, daß die Substanz beim Aufbewahren ganz beständig ist.

Die Peroxydphtalsäure entspricht der gewöhnlichen Überschwefelsäure, ebenso wie die Phtalmonopersäure der Caroschen Säure.

Die Peroxydphtalsäure ist sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Aus konzentrierten Lösungen in Natriumbicarbonat wird sie amorph, aus verdünnten Lösungen in Nädelchen gefällt. Sie schmilzt bei 156° unter Gasentwickelung und verpufft beim Überhitzen. In alkalischer Lösung, z. B. beim Stehenlassen der Lösung in Bicarbonat, wird sie schon nach ganz kurzer Zeit in Phtalsäure und Phtalmonopersäure gespalten. Sie ist also gegen Alkalien viel weniger beständig als die Peroxydsulfosäure; dasselbe Verhältnis zeigt sich auch gegenüber angesäuerter Jodkaliumlösung.

Diäthylester der Peroxydphtalsäure,



$C_6H_4\!<\!{CO.O.O.OC \atop CO_2C_2H_5 \quad C_2H_5CO_2}\!>\!C_6H_4$.

Zur Darstellung dieser Substanz diente das Chlorid der Äthylphtalsäure von Zelinsky[1]). Die nach seiner Methode erhaltene Benzollösung des Chlorids wurde nach dem Abgießen von der phosphorigen Säure direkt mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung durchgeschüttelt unter möglichster Vermeidung von Erwärmung. Dann wurde das Benzol im Vakuum abgedunstet und der hinterbleibende, nur zum Teil kristallisierende Sirup mit soviel Natronlauge verrieben, daß sich alle nicht kristallisierenden Substanzen lösten. Die ungelösten Kristalle wurden

---

[1]) Ber. 20, 1010 [1887].

mit Äther aufgenommen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Man erhält die Substanz so in schiefwinkeligen Blättern vom Schmelzpunkt 58 bis 59°. Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurde die Substanz mit einer mit Eisessig versetzten, angesäuerten Jodkaliumlösung so lange geschüttelt, bis sich alles gelöst hatte und das abgeschiedene Jod durch Titration mit Thiosulfatlösung bestimmt. Gleichzeitig wurde ein blinder Versuch angestellt.

0,2405 g Substanz: 0,5417 g CO_2, 0,1044 g H_2O. — 0,1520 g Substanz brauchten 7,95 ccm $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung.

$C_{20}H_{18}O_8$. Ber. C 62,18, H 4,66, akt. O 4,15.
Gef. „ 61,43, „ 4,82, „ „ 4,18.

Die kleine Differenz im Kohlenstoffgehalt erklärt sich dadurch, daß die Substanz noch eine Spur Chlor enthielt.

Molekulargewichtsbestimmung: Angewandtes Benzol: 19,08 g. — Konstante des Benzols, durch einen Vorversuch mit reinem Naphtalin ermittelt, 52,6. — Substanz: 0,1812 g; Gefrierpunktserniedrigung 0,146°. — Substanz: 0,3689 g; Gefrierpunktserniedrigung 0,282°.

$C_{20}H_{18}O_8$. Ber. M 386,0. Gef. M 342,3, 360,6.

Die Substanz ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, Ligroin und kaltem Methylalkohol. Sie ist außerordentlich beständig und läßt sich ohne Veränderung aufbewahren, ebenso wie das analog konstituierte Benzoperoxyd.

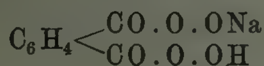
Terephtaldipersäure, $C_6H_4<^{CO.O.OH}_{CO.O.OH}$.

Zur Darstellung dieser Säure wurde eine Lösung von 2 g reinem Terephtalsäurechlorid in Äther mit einer Mischung von 27 ccm 3,2 proz. Hydroperoxyd und 8,5 ccm 15 proz. Natronlauge unter Eiskühlung kurze Zeit geschüttelt, bis das Chlorid verschwunden war. Man erhält eine von auskristallisiertem Salz erfüllte Flüssigkeit. Da auf Zusatz von Wasser der größte Teil des ausgeschiedenen Salzes sich auflöst, so besteht letzteres wahrscheinlich aus dem Dinatriumsalz der Terephtaldipersäure. Durch Sättigen der Flüssigkeit mit Kohlensäure verwandelt sich dasselbe vollständig in das sehr schwer lösliche Mononatriumsalz, welches durch Absaugen und Waschen von etwa gebildetem terephtalsaurem Natrium getrennt werden kann. Zur weiteren Reinigung wurde das Mononatriumsalz in der eben nötigen Menge verdünnter Natronlauge gelöst und durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Man erhält es so in sechsseitigen Blättern, die nach dem Trocknen im Vakuum analysiert wurden. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

0,2285 g Substanz: 0,3629 g CO_2, 0,0510 g H_2O. — 0,1197 g Substanz: 0,0386 g SO_4Na_2. — 0,1367 g Substanz brauchten 24,05 ccm $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung.

$C_8H_5O_6Na$. Ber. C 43,64, H 2,27, Na 10,45, akt. O 14,55.
Gef. „ 43,31, „ 2,48, „ 10,45, „ „ 14,07.

Die schwach saure Natur der Persäuren macht es erklärlich, daß die Dinatriumverbindung der Dipersäure schon durch Kohlensäure in das saure Salz



verwandelt wird. Das Salz ist sehr schwer löslich. 1 g Substanz löst sich etwa in $^1/_2$ l Wasser von 18° auf, wie durch jodometrische Titration der durch Schütteln des Salzes mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser und Abfiltrieren vom Ungelösten erhaltenen Flüssigkeit ermittelt wurde. Es explodiert beim Schlagen und Erhitzen ziemlich heftig. Gegen Lackmus reagiert das Salz neutral. Von wenig verdünnter Natronlauge wird es unter Bildung des Dinatriumsalzes leicht gelöst, letzteres wird durch einen Überschuß an Natronlauge in Kristallblättchen gefällt. Die konzentrierte Lösung des sauren Natriumsalzes gibt mit Metallsalzen folgende Reaktionen: Mit Chlorbaryum eine pulverige, amorphe Fällung, die nach einigen Augenblicken kristallinisch wird, mit Chlorcalcium nach einiger Zeit ein aus rhombischen Täfelchen bestehendes Kristallpulver, mit Bleinitrat eine weiße, kleisterige Fällung, mit Zinksulfat ein weißes, mit Kupfersulfat ein hellblaues Pulver, mit Manganosalz eine braune Fällung von Braunstein. Das Kaliumsalz verhält sich dem Natriumsalz ähnlich.

Zur Darstellung der Terephtaldipersäure wurden 2,5 g Mononatriumsalz in eiskaltem Wasser unter Zusatz der eben nötigen Menge Natronlauge gelöst, auf 400 ccm verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Man erhält die Säure auf diese Weise in Kristallen, während sie aus konzentrierterer Lösung als kleisterige Masse gefällt wird. Die abgesaugte, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene Substanz bildete eine atlasglänzende Masse aus verfilzten, haarfeinen Nadeln, welche nach dem Trocknen im Vakuum analysiert wurde.

0,1843 g Substanz: 0,3210 g CO_2, 0,0534 g H_2O. — 0,1152 g Substanz brauchten 22,95 ccm $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung.

$C_8H_6O_6$.	Ber. C 48,48,	H 3,03,	akt. O 16,16.
	Gef. „ 47,50,	„ 3,22,	„ „ 15,94.

Der etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt dürfte davon herrühren, daß der Substanz noch etwas Wasser anhaftete, welches durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur schwer zu entfernen ist. Die Terephtaldipersäure ist außerordentlich schwer löslich in Wasser, wenn auch etwas leichter als Terephtalsäure. 1 g der Substanz löst sich erst in etwa 18 l eiskaltem Wasser, wie durch Titration der bei der Darstellung erhaltenen Mutterlauge festgestellt wurde. Auch Alkohol, Äther und ähnliche Lösungsmittel nehmen nur geringe Mengen davon auf. Sie explodiert beim Schlagen und verpufft lebhaft, im Reagensrohr erhitzt, ohne vorher zu schmelzen unter Abscheidung von Kohle.

Durch Reduktionsmittel wird sie leicht in Terephtalsäure verwandelt, mit Anilinwasser gibt sie Nitrosobenzol.

Der Diäthylester dieser Säure ist in der Abhandlung über Äthylhydroperoxyd (S. 774) beschrieben.

---

261. Mit Victor Villiger: Über die Sulfomonopersäure (Carosche Säure).

(München; Ber. 34, 853 [1901].)

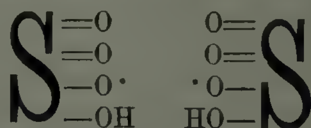
Experimentelles.

Zur Darstellung der Caroschen Säure können drei Methoden benutzt werden:

1. Behandlung eines Persulfates mit konzentrierter Schwefelsäure [1]).
2. Elektrolyse einer ziemlich konzentrierten Schwefelsäure [2]).
3. Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Hydroperoxyd [3]).

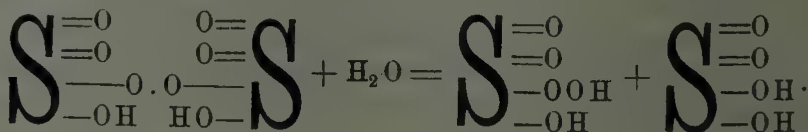
Bei der dritten Methode bleibt immer viel Hydroperoxyd unzersetzt, wir haben uns daher nicht weiter mit derselben beschäftigt.

Den Ausgangspunkt für die beiden ersten Methoden bildet die Peroxydschwefelsäure (Überschwefelsäure). Dieselbe entsteht bei der Elektrolyse eines Sulfats oder einer mäßig konzentrierten Schwefelsäure als primäres Produkt an der Anode und zwar, wie man jetzt allgemein annimmt, durch Zusammentritt zweier Schwefelsäureionen:



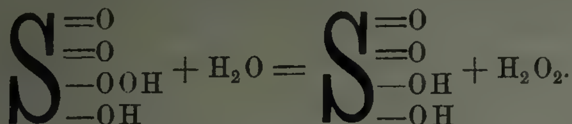
Der früher auffallende Umstand, daß sich bei Gegenwart von Schwefelsäure an der Anode ein Derivat des Hydroperoxydes bildet, während das freie Hydroperoxyd daselbst nie entsteht, erklärt sich leicht durch das Verhalten des Hydroperoxds und der Peroxydschwefelsäure gegenüber Oxydationsmitteln. Das Hydroperoxyd wird von dem an der Anode entwickelten Sauerstoff oxydiert, während die Peroxydschwefelsäure gegen Oxydationsmittel auffallend beständig ist.

Das primäre Produkt der Elektrolyse — die Peroxydschwefelsäure — wird durch Berührung mit konzentrierter oder mäßig konzentrierter Schwefelsäure hydrolysiert, indem es in Carosche Säure und Schwefelsäure zerfällt:



[1]) Caro, Zeitschr. für angew. Chemie 1898, 845. — [2]) D. R.-P. der Bad. Anilin- u. Sodafabrik 110249 [1898]. — [3]) Ber. 33, 124 [1900].

Die Carosche Säure zerfällt endlich in Berührung mit freier Schwefelsäure durch weitere Hydrolyse in Schwefelsäure und Hydroperoxyd:



Da wir diese Vorgänge quantitativ verfolgen wollten, haben wir zunächst Methoden ausgearbeitet, um die drei in Betracht kommenden Substanzen, Peroxydschwefelsäure, Sulfomonopersäure und Hydroperoxyd nebeneinander zu bestimmen. Hydroperoxyd läßt sich neben Überschwefelsäure und Caroscher Säure nach der gewöhnlichen Methode mit Kaliumpermanganat bestimmen. Die Anwesenheit der Caroschen Säure verhindert die Anwendung dieser Methode bei hinreichender Verdünnung nicht, wie wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt haben. Die Titrierung der Caroschen Säure neben Überschwefelsäure wird dadurch ermöglicht, daß erstere aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung das Jod außerordentlich viel schneller ausscheidet als letztere. Die Überschwefelsäure oxydiert Jodwasserstoff sogar noch langsamer als Hydroperoxyd. Titriert man daher eine hinreichend verdünnte und mit Jodkalium versetzte Lösung der beiden Säuren mit Thiosulfat, so wird ein Punkt erreicht, wo die Lösung entfärbt ist, aber nach kurzer Zeit tritt wieder Bläuung ein, welche nun von der Wirkung der Überschwefelsäure herrührt und erst nach 12 bis 24 Stunden beendet ist. Mathematisch genau ist das Verfahren natürlich nicht, es liefert aber, wie wir uns durch Kontrollversuche überzeugt haben, hinreichend genaue Resultate. Bei den Nachtitrationen wurde übrigens immer ein blinder Versuch angestellt und das dabei erhaltene Jod abgezogen.

Auf einen Gehalt an Hydroperoxyd wurde mit Titanschwefelsäure geprüft, welche von den beiden Säuren nicht gelb gefärbt wird. Wenn die Reaktion negativ ausfiel, unterblieb die quantitative Bestimmung des Hydroperoxyds mit Permanganat. Zu bemerken ist, daß bei sehr verdünnten Lösungen die Wirkung des Permanganats auf Hydroperoxyd anfangs keine momentane ist.

Wir geben nun im folgenden zunächst die Resultate der Analyse der Caroschen Säure und lassen darauf Untersuchungen über das Verhalten der Überschwefelsäure und der Caroschen Säure gegen Wasser und gegen Schwefelsäure folgen. Den Schluß bildet eine quantitative Untersuchung über das Verhalten der elektrolysierten Schwefelsäure.

Die Zusammensetzung der Caroschen Säure.

Es ist uns nicht gelungen, die Carosche Säure in freiem Zustande oder in Form eines Salzes zu isolieren, und wir mußten uns daher auf

die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Schwefelsäure und aktivem Sauerstoff beschränken. Der zunächstliegende Gedanke ist der, durch Zusatz von Barythydrat die Schwefelsäure zu beseitigen. Wir machten dabei aber dieselbe Erfahrung wie Traube[1]) bei der Untersuchung seines Sulfurylholoxyds, welches, wie unten auseinandergesetzt werden wird, nichts anderes als Carosche Säure war, daß nämlich diese Säure von Barythydrat momentan zerstört wird. Wir bedienten uns daher des Kunstgriffes, mittelst dessen es Traube gelang, das Sulfurylholoxyd zu analysieren, und entfernten die Schwefelsäure durch Zusatz von Baryumphosphat.

10 g Kaliumpersulfat wurden mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure verrieben und 1 Stunde stehen gelassen. Obgleich sich bei der weiteren Untersuchung ergab, daß ein Teil der Überschwefelsäure noch nicht umgewandelt war, ließen wir die Einwirkung doch nicht länger dauern, weil das Persulfat bei längerer Berührung mit der konzentrierten Schwefelsäure eine von Sauerstoff- und Ozonentwickelung begleitete Zersetzung erfährt. Die Mischung wurde dann auf Eis gegossen und mit einer Lösung von Monobaryumphosphat versetzt, die durch Zusatz von Phosphorsäure zu der berechneten Menge von heißem, konzentriertem Barytwasser bereitet war. Die etwas Baryt enthaltende Flüssigkeit wurde darauf durch ein Tonfilter von dem Baryumsulfat abgesaugt und so lange im Vakuum mit einem Luftstrom behandelt, bis der Geruch nach Ozon und Chlorkalk vollständig verschwunden war. Die so erhaltene, etwa $1^1/_2$ l betragende Lösung von Caroscher Säure ist außerordentlich beständig, da sie nach monatelangem Stehen nur Spuren von Baryumsulfat absetzte. Sie nimmt aber schon nach wenigen Tagen den Chlorkalkgeruch wieder an. Hydroperoxyd war in der zur Analyse verwendeten Flüssigkeit nicht nachweisbar. Bei der Titration mit angesäuerter Jodkaliumlösung stellte sich heraus, daß etwa 16 Proz. von unveränderter Überschwefelsäure noch vorhanden waren, ein Resultat, welches auch durch die Schwefelsäurebestimmung bestätigt wurde. Die letztere wurde so ausgeführt, daß die mit angesäuerter Jodkaliumlösung versetzte Flüssigkeit 24 Stunden stehen gelassen und dann mit Chlorbaryum gefällt wurde. Der durch Baryumphosphat verunreinigte Niederschlag wurde, wie schon Traube es getan hat, durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen, und die Schwefelsäure dann in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Titration. 100 ccm der Lösung brauchten bei sofortiger Titration 27,9 ccm $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung, nach 24stündigem Stehen unter Abzug des Resultates eines blinden Versuches weitere 5,35 ccm. Zwei Versuche gaben ein ganz übereinstimmendes Resultat.

Schwefelsäurebestimmung. 200 ccm der Lösung gaben 0,8972 g $BaSO_4$, bei einem zweiten Versuch 0,8940 g.

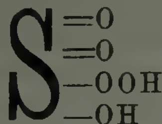
---

[1]) Ber. **22**, 1518 [1889]; **24**, 1764 [1891]); **25**, 95 [1892].

Macht man die Voraussetzung, daß bei der sofortigen Titration nur die Carosche Säure in Wirksamkeit tritt und das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zur Schwefelsäure daher 1 : 1 ist, während bei der Nachtitration dieses Verhältnis der Zusammensetzung der Überschwefelsäure entsprechend 1 : 2 ist, so berechnet sich dieses Verhältnis nach den Ergebnissen der Titration wie folgt:

$O : SO_3$. Ber. 1 : 1,161. Gef. 1 : 1,158; 1 : 1,154.

Wie man aus diesen Zahlen sieht, ist die Übereinstimmung eine so vollkommene, daß die Zusammensetzung der Caroschen Säure daraus mit Sicherheit abgeleitet werden kann. Die Formel



fordert nämlich ein Verhältnis von $O : SO_3 = 1 : 1$.

Traube hat ähnliche Resultate mit einer elektrolysierten Schwefelsäure erhalten, die in vollständiger Übereinstimmung mit einer ganzen Reihe von Bestimmungen stehen, die wir außerdem ausgeführt haben. Es geht daraus ferner hervor, daß das Produkt der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die von Traube zu diesen Versuchen benutzte elektrolysierte Schwefelsäure.

Verhalten einer Lösung der reinen Peroxydschwefelsäure.

Zu diesen Versuchen diente die Lösung der Peroxydschwefelsäure, welche durch Ausfällen des Baryums aus einer Lösung des nach Hugh Marshall[1]) bereiteten Baryumpersulfats dargestellt war.

20 g Baryumpersulfat wurden in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure so genau wie möglich von Baryum befreit, die Flüssigkeit nach dem Filtrieren auf $^1/_2$ l verdünnt und in der vorher angegebenen Weise unter Anwendung von je 10 ccm titriert. Die in den beiden letzten Kolumnen der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen bedeuten Prozente des gesamten gefundenen Gehaltes an aktivem Sauerstoff. Hydroperoxyd war während der Dauer der Versuchsreihe nicht nachweisbar. Freie Schwefelsäure war vom zweiten Tag an bemerkbar.

Tag	I. Titration	II. Titration	O als SO_5H_2	O als $S_2O_8H_2$
0	0,20 ccm	18,80 ccm	1,05 Proz.	98,95 Proz.
1	0,25 „	18,85 „	1,31 „	98,69 „
2	0,50 „	18,50 „	2,63 „	97,37 „
3	0,55 „	18,50 „	2,89 „	97,11 „
4	0,65 „	18,40 „	3,41 „	96,59 „
5	0,75 „	18,25 „	3,95 „	96,05 „
8	1,15 „	17,60 „	6,13 „	93,87 „

[1]) Journ. chem. soc. 59, 771 [1891].

Man sieht hieraus, daß eine reine Lösung der Säure zwar sehr beständig ist, aber allmählich in Carosche Säure und Schwefelsäure zerfällt.

Reines kristallisiertes Baryumpersulfat ist, wie schon Marshall angegeben hat, nicht beständig und verwandelt sich nach unseren Beobachtungen unter Sauerstoffentwickelung in einigen Wochen in einen Brei, der Baryumsulfat und reichliche Mengen von Caroscher Säure enthält. Diese Säure verschwindet schließlich auch, und es hinterbleibt neben Baryumsulfat nur noch Schwefelsäure und Hydroperoxyd.

Verhalten der Lösungen der Caroschen Säure und der Peroxydschwefelsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Die Carosche Säure ist bei Gegenwart von 8proz. Schwefelsäure ebenso beständig wie bei Gegenwart von Phosphorsäure; zu dem folgenden Versuch wurden 10 g reines Baryumpersulfat mit 40 g konzentrierter Schwefelsäure verrieben, nach $^1/_2$ Stunde auf Eis gegossen, auf $^1/_2$ l verdünnt und je 20 ccm der Lösung in der mehrfach angegebenen Weise titriert. Hydroperoxyd war in der Flüssigkeit anfänglich nicht vorhanden, nach 7 Tagen mittelst Titanschwefelsäure eben nachweisbar.

Tag	I. Titration	II. Titration	O als SO_5H_2	O als $S_2O_8H_2$
0	16,80 ccm	2,5 ccm	87,05 Proz.	12,95 Proz.
7	16,95 „	2,1 „	88,98 „	11,02 „

Eine Lösung von Peroxydschwefelsäure in 40proz. Schwefelsäure verwandelt sich beim Stehen schon in wenigen Tagen fast vollständig in Carosche Säure. Die unten aufgeführte Tabelle bestätigt demnach die Richtigkeit des in dem D. R.-P. Nr. 110249 angegebenen Verfahrens zur Darstellung dieser Säure.

Tag	I. Titration	II. Titration	O als SO_5H_2	O als $S_2O_8H_2$
0	0,60 ccm	19,95 ccm	2,92 Proz.	97,08 Proz.
1	14,85 „	5,15 „	74,25 „	25,75 „
2	17,95 „	1,70 „	91,34 „	8,66 „
3	18,50 „	0,85 „	95,61 „	4,39 „
4	18,60 „	0,75 „	96,12 „	3,88 „
7	18,15 „	0,90 „	95,28 „	4,72 „

10 g Baryumpersulfat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 43,5 proz. Schwefelsäure auf $^1/_2$ l aufgefüllt. Von dieser Lösung, die 40 Proz. Schwefelsäure enthält, wurden je 20 ccm in der angegebenen Weise titriert. Die ursprüngliche Lösung war frei von Hydroperoxyd; nach 7 Tagen brauchten 20 ccm der Flüssigkeit 1,75 ccm

$^1/_{10}$-n-Permanganat. In der Tabelle ist keine Rücksicht auf das Hydroperoxyd genommen, so daß die Peroxydschwefelsäure nach 7 Tagen wahrscheinlich vollständig verschwunden war.

Verhalten der elektrolysierten Schwefelsäure.

Unsere Versuche haben die neueren Angaben bestätigt, daß sich bei der Elektrolyse mäßig verdünnter Schwefelsäure zunächst nur Peroxydschwefelsäure bildet, welche dann unter dem Einfluß der Schwefelsäure in Carosche Säure übergeht. Letztere Säure zerfällt schließlich in Schwefelsäure und Hydroperoxyd. Ist die Säure konzentrierter, so geht die Umwandlung in die Carosche Säure schon während der Elektrolyse vor sich, und ebenso findet die Spaltung der letzteren in Schwefelsäure und Hydroperoxyd in kurzer Zeit statt. Bei Anwendung verdünnterer Säure, z. B. 20 proz., ist die Bildung der Persäuren, wie schon früher beobachtet worden ist[1]), nur eine geringe.

Die Elektrolyse der zu den Versuchen verwendeten Schwefelsäuren verschiedener Konzentration wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen; als Anode diente ein dünner Platindraht, als Kathode ein Platinblech; beide waren durch eine Tonzelle getrennt. Die Stromdichte betrug 2 bis 2,5 Ampères. Das Verhältnis $SO_5H_2 : S_2O_8H_2$ wurde sofort nach der Elektrolyse und außerdem nach 12 stündigem Stehen der Flüssigkeiten nach der erwähnten Methode bestimmt. Hydroperoxyd war nur bei dem Versuch mit 55 proz. Schwefelsäure nach 12 stündigem Stehen in quantitativ bestimmbarer Menge vorhanden. 5 ccm der Lösung brauchten 2,45 ccm $^1/_{10}$-n-Permanganatlösung, entsprechend 10,12 Proz. des gesamten, jodometrisch ermittelten Sauerstoffes. In der Tabelle ist der Gehalt an Hydroperoxyd nicht berücksichtigt.

Konzentration der Schwefelsäure	Dauer der Elektrolyse	Bestimmung nach	Zur Titration wurden verwendet	I. Titration	II. Titration	O als SO_5H_2	O als $S_2O_8H_2$
55 Proz.	½ Std.	0 Stdn.	5 ccm	19,45 ccm	5,70 ccm	77,34 Proz.	22,66 Proz.
		12 „	5 „	21,95 „	2,25 „	90,62 „	9,38 „
40 „	1 „	0 „	5 „	7,00 „	33,30 „	17,37 „	82,63 „
		12 „	5 „	33,40 „	6,45 „	83,81 „	16,19 „
20 „	1 „	0 „	10 „	0,55 „	2 90 „	15,94 „	84,06 „
		12 „	10 „	0,75 „	2,50 „	23,08 „	76,92 „

[1]) Elbs u. Schönherr, Zeitschr. f. Elektrochemie 1, 417, 468; 2, 245 [1895].

Geschichtliches.

Auf wenigen Gebieten der unorganischen Chemie hat eine so große Verwirrung geherrscht wie auf dem, mit welchem wir uns eben beschäftigt haben. Es wird daher vielleicht willkommen sein, wenn wir im folgenden den Versuch machen, so weit es möglich ist, ein klares Bild von der Entwickelung unserer Kenntnisse über die Peroxydschwefelsäure und die Sulfomonopersäure zu geben.

Berthelot[1]) ist der erste gewesen, welcher erkannt hat, daß die bei der Elektrolyse der Schwefelsäure entstehende Substanz nicht Hydroperoxyd ist, sondern eine sauerstoffreichere Verbindung der Schwefelsäure, die er als ein Analogon der Übermangansäure betrachtete und deshalb „acide persulfurique" nannte. Dieselbe Säure bekam er auch bei der Behandlung des Produktes, welches sich durch die dunkle elektrische Entladung aus einem Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff bildet, mit Wasser oder mit Schwefelsäure, und ferner auch durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf wässeriges Hydroperoxyd.

Bei der letzteren Reaktion bildet sich, wie wir heute wissen, Carosche Säure SO_5H_2, das Produkt der dunkeln elektrischen Entladung — das S_2O_7 von Berthelot — ist in neuerer Zeit nicht wieder untersucht worden, wir wollen uns daher hier nur mit der weitaus wichtigsten Reaktion — der Elektrolyse der Schwefelsäure — beschäftigen.

Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure bildet sich allerdings, wie Berthelot behauptet hat, zunächst eine Säure von der Zusammensetzung SO_4H, oder vielmehr $S_2O_8H_2$. Der strenge Nachweis hiervon gelang aber erst im Jahre 1891 Hugh Marshall[2]), welcher die Persulfate durch Elektrolyse der Alkalisulfate darstellte. Berthelots Bemühungen, seine „acide persulfurique" genauer zu charakterisieren, mußten dagegen scheitern, weil er sich hauptsächlich auf die Untersuchung der elektrolysierten freien Schwefelsäure beschränkte, welche, wie wir heute wissen, ein Gemenge von Überschwefelsäure mit Caroscher Säure ist, das seine Zusammensetzung fortwährend ändert, und weil er keine kristallisierten Salze erhalten hat. Er erkannte zwar den Umstand, daß bei der Elektrolyse der Schwefelsäure mindestens zwei verschiedene Substanzen auftreten, interpretierte denselben aber nicht richtig. Nach ihm ist in der Schwefelsäure immer die acide persulfurique S_2O_7 enthalten, welche augenblicklich Jod fällt. Daneben sollen sich aber Verbindungen von S_2O_7 mit Hydroperoxyd vorfinden, welche zwar kein freies Hydroperoxyd enthalten, aber auf Jodkalium so wirken, als ob acide persulfurique und Hydroperoxyd vorhanden wären. Diese

---

[1]) Compt. rend. **86**, 20, 71, 277 [1878]; **90**, 269, 331 [1880]; **112**, 1481 [1891]. — [2]) Journ. chem. soc. **59**, 771 [1891].

Doppelverbindung soll wegen ihres Gehaltes an S_2O_7 also Jod augenblicklich und wegen des darin vorkommenden H_2O_2 einen anderen Teil des Jods langsam ausscheiden. Wie man sieht, hat seine „acide persulfurique" die Eigenschaften der Caroschen Säure, während unsere heutige Überschwefelsäure von ihm als gebundenes Hydroperoxyd betrachtet wurde.

Als nun Marshall im Jahre 1891 die kristallisierten Persulfate dargestellt und gezeigt hatte, daß denselben die Zusammensetzung SO_4K oder $S_2O_8K_2$ zukommt, glaubte Berthelot[1]), in denselben seine „acide persulfurique" wieder zu erkennen, weil er derselben diese Zusammensetzung beigelegt hatte. Er beachtete dabei aber nicht den von ihm konstatierten Umstand, daß die neue Überschwefelsäure Jodkalium nur sehr allmählich zersetzt und sich also so verhält wie die Substanz, welche er früher als gebundenes Hydroperoxyd angesprochen hatte.

Andererseits hatte Traube[2]) schon vor Marshall im Jahre 1889 gerade die Säure, welche Jodkalium augenblicklich zersetzt und die also die ursprüngliche „acide persulfurique" Berthelots war, mittelst einer neuen Methode durch Fällen der Schwefelsäure mit phosphorsaurem Baryum analysiert und darin ein anderes Verhältnis zwischen Schwefelsäure und aktivem Sauerstoff nachgewiesen, als Berthelot in seiner „acide persulfurique" angenommen hatte. Berthelot hatte seiner Säure nämlich, wie schon angegeben, die Formel SO_4H beigelegt, welche das Verhältnis von Schwefelsäure zu aktivem Sauerstoff wie 2 : 1 erfordert, während Traube das Verhältnis 1 : 1 fand und daraus für seine Substanz die Formel SO_4 ableitete. Traube betrachtete dieselbe als ein Peroxyd und nannte sie deshalb Sulfurylholoxyd. Wir wissen heute, daß sie 1 Mol. Wasser enthält und nichts anderes als Carosche Säure SO_5H_2 ist.

Die hierdurch entstandene Verwirrung wurde nun noch vergrößert, als Traube im Jahre 1893 bei einer Wiederholung seiner Versuche zu seiner Überraschung das Verhältnis von Schwefelsäure zu aktivem Sauerstoff in Übereinstimmung mit Berthelot 2 : 1 fand und sich zu einem Widerruf seiner früheren Angaben genötigt sah[3]).

Wir wissen heute, daß beide Forscher recht gehabt haben, indem frisch elektrolysierte, 40 proz. Schwefelsäure Überschwefelsäure enthält, welcher das Berthelotsche Verhältnis zukommt, während dieselbe Säure nach 2 Tagen durch Umwandlung der Überschwefelsäure in Carosche Säure das Traubesche Verhältnis aufweist. So wird auch das fast tragisch zu nennende Geschick erklärlich, welches Traube erreichte, als er im Jahre 1893 seinen Versuch wiederholte und nun das Berthelotsche Verhältnis fand. Er hatte eben früher elektrolysierte Schwefelsäure benutzt, die längere Zeit gestanden hatte, während

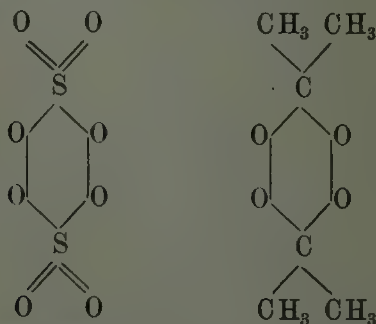
---

[1]) Ann. chim. phys. [6] **26**, 526 [1892]. — [2]) Ber. **22**, 1518 [1889]; **24**, 1764 [1891]; **25**, 95 [1892]. — [3]) Ber. **26**, 1481 [1893].

er bei seinem letzten Versuch frisch bereitete angewendet hatte. Die in diesen Berichten enthaltene Berichtigung seiner früheren Arbeiten war die vorletzte Publikation des schwer kranken Mannes, der ein Jahr später seinen Leiden erlag.

Durch den Widerruf Traubes war nun begreiflicherweise die energisch auf Jodkalium wirkende Substanz ganz aus dem Gesichtskreis der Chemiker verdrängt, bis Caro[1]) fünf Jahre später sie wieder zu Ehren brachte, indem er zeigte, daß sie sowohl bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Persulfate, als auch beim Stehen von elektrolysierter, mäßig konzentrierter Schwefelsäure durch Umwandlung der ursprünglich gebildeten Überschwefelsäure gebildet wird. Caro bewies durch die höchst eigentümliche Oxydation des Anilins zu Nitrosobenzol, daß diese Substanz ein besonderes chemisches Individuum ist, und brachte dadurch endlich Klarheit in das bis dahin so rätselhafte Gebiet.

Zum Schluß möchten wir noch in bezug auf die Natur der Substanz, welche den schon von Berthelot beobachteten Geruch nach Chlorkalk verursacht, der sich immer beim Stehen einer die Carosche Säure enthaltenden Masse entwickelt, bemerken, daß dieselbe möglicherweise die Zusammensetzung S_2O_8 besitzt. Die Entstehung eines solchen Körpers ist auf Grund der von uns bei den Peroxyden der Aldehyde und Ketone gemachten Beobachtungen sehr wahrscheinlich, da er der beständigsten Verbindung zweiwertiger Gruppen mit dem Peroxyd entspricht, wie man aus der Vergleichung seiner Formel mit der des Acetondiperoxyds sieht:



Ein solcher Körper könnte in wässeriger Lösung verhältnismäßig beständig sein, da ja auch die Peroxydschwefelsäure von Wasser nur allmählich verändert wird, während Pyroschwefelsäure damit augenblicklich zerfällt. Es wäre aber auch nicht undenkbar, daß dieselbe Substanz sich in dem Produkt der Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff vorfindet.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1898**, 845.

263. Mit Victor Villiger: Über die Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd. Eine Erwiderung.

(München; Ber. 34, 2769 [1901].)

Zwischen Herrn Berthelot und uns besteht ein wissenschaftlicher Streit über die Art der Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd. Berthelot hat in einer zweiten Mitteilung[1]) die Resultate seiner vor 20 Jahren über diesen Gegenstand angestellten Versuche[2]) folgendermaßen zusammengefaßt:

„J'ai établi, par des expériences et des mesures précises, que la décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent, dans les conditions ordinaires, dégage un volume d'oxygène précisément égal à celui que peut fournir l'eau oxygéné. Un tiers de l'argent devient libre, tandis que les deux autres tiers constituent un sesquioxyde, soluble dans l'acide sulfurique étendu; ce qui permet d'en séparer l'argent métallique:



$$3\,H_2O_2 + 3\,Ag_2O = 3\,H_2O + 3\,O + Ag_4O_3 + Ag_2.\text{“}$$

Er fügte seinen früheren Angaben hinzu, daß das Silberoxyd, wenn es im Überschuß vorhanden, auch Sauerstoff entwickeln kann, so daß man dann mehr Sauerstoff erhält, als dem Hydroperoxyd entspricht. Nur bei sehr verdünnten Lösungen sei dies nicht der Fall.

Bei Wiederholung seiner Versuche haben wir[3]) gefunden, daß bei der Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd keine höhere Oxydationsstufe des Silbers gebildet wird. Die Reaktion verläuft auch bei Anwendung von sehr verdünntem Hydroperoxyd so, wie es schon Thénard angegeben hat. Das Silberoxyd wird reduziert, und das gebildete metallische Silber zersetzt das noch vorhandene Hydroperoxyd katalytisch. Auch hört die Sauerstoffentwickelung nicht auf, wie Berthelot es angibt, wenn die dem Hydroperoxyd entsprechende Menge entwichen ist, sondern dauert, immer langsamer werdend, noch stundenlang fort. Wir fanden, daß die Zersetzung des Hydroperoxyds sehr bald beendet ist, und konstatierten, daß die langsame Sauerstoffentwickelung auf dem Entweichen dieses Gases aus einer übersättigten Lösung beruht.

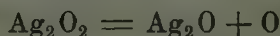
Berthelot[4]) hat darauf in einer Erwiderung auf unsere Arbeit seine Theorie etwas modifiziert und behauptet, daß die Reaktion in drei Phasen verläuft:

I. Phase: Es bildet sich ein sehr unbeständiges Silbersalz des Hydroperoxyds: Ag_2O_2.

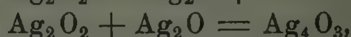
---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 11, 217 [1897]. — [2]) Compt. rend. 90, 572 [1880]. — [3]) Ber. 34, 749 [1901]. — [4]) Compt. rend. 132, 897 [1901].

II. Phase: Dieses zersetzt sich unter Sauerstoffentwickelung und Hinterlassung eines Gemenges von metallischem Silber und Silbersesquioxyd nach folgenden Gleichungen:



$$Ag_2O_2 = Ag_2O + O$$



$$Ag_2O_2 + Ag_2O = Ag_4O_3,$$

so daß die schließliche Zersetzung des Hydroperoxyds durch Silberoxyd folgender Gleichung entspricht:



$$3\,Ag_2O + 3\,H_2O_2 = Ag_4O_3 + Ag_2 + O_3 + 3\,H_2O.$$

Diese Phase soll nach einigen Minuten erreicht und viel beständiger sein als die erste.

III. Phase: Nach 3 Stunden, oder auch früher, soll derjenige Zustand eintreten, welchen wir beobachtet haben, das heißt, es soll nur noch metallisches Silber und Silberoxyd vorhanden sein.

Wie man hieraus ersieht, hat Berthelot seine früheren Angaben in zwei wesentlichen Punkten modifiziert. Nach der ersten Veröffentlichung soll das Silbersesquioxyd im feuchten Zustande beständig sein. Er sagte damals, l. c. S. 575: „Séché, même à froid dans une cloche, au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique, le sesquioxyde d'argent perd peu à peu son oxygène excédant. Il semble dès lors que ce soit un hydrate et que l'oxyde même soit incapable d'exister à l'état anhydre." Jetzt soll sich das Silbersesquioxyd unter Wasser in drei Stunden oder früher auch in der Kälte vollständig zersetzen.

Ferner hat Berthelot früher angegeben, daß die Sauerstoffentwickelung aufhört, wenn soviel Gas entwichen ist, wie dem Hydroperoxyd entspricht, jetzt soll die Entwickelung, wenn auch langsam, noch stundenlang fortdauern.

Endlich ergibt sich aus dieser letzten Veröffentlichung, daß, abgesehen von dem hypothetischen und sofort zerfallenden Ag_2O_2, dessen Existenz wir dahingestellt sein lassen wollen, zwischen Herrn Berthelot und uns nur noch eine einzige, auf Tatsachen bezügliche Differenz besteht, welche leicht durch das Experiment beseitigt werden kann. Diese bezieht sich auf die Ursache der langsamen, Stunden dauernden Gasentwickelung, welche auf die erste stürmische folgt. Berthelot schreibt sie dem langsamen Zerfall des Silbersesquioxyds zu, wir erblicken darin nur das Entweichen von schon fertig gebildetem Sauerstoff aus einer übersättigten Lösung. Unser vierter Versuch, S. 754 l. c.[1]), beweist, daß der ganz nach Berthelots Methode dargestellte Silberniederschlag beim Erwärmen mit Schwefelsäure keinen Sauerstoff entwickelt. Da aber Berthelot der Ansicht ist, daß dieser Versuch keine Beweiskraft habe, weil wir zu langsam gearbeitet, was übrigens nicht der Fall gewesen, und weil wir demnach den Niederschlag schon in der der dritten Phase entsprechenden Form verarbeitet

[1]) Diese Sammlung, Bd. II, S. 781.

hätten, so haben wir diesen Versuch nach Berthelots Vorschrift wiederholt und uns bemüht, genau so zu arbeiten, wie er es getan. Er brauchte zu der ganzen Operation weniger als eine Viertelstunde, wir waren in 7,5 Minuten fertig, konnten aber ebensowenig wie früher eine Sauerstoffentwickelung beobachten.

Berthelots neuer Versuch.

Berthelot verwendete 12,5 ccm Hydroperoxyd, welches imstande war, 30,2 ccm Sauerstoff zu entwickeln, und goß dieses in dem Versuch A sehr schnell in ein vorher dargestelltes Gemisch $NO_3Ag + NaOH$, in verdünnter Lösung angewendet. Nach 5 Minuten hatten sich 31 ccm Gas entwickelt. Er brachte nun den Niederschlag so schnell wie möglich auf ein Filter und wusch ihn mit wenig kaltem Wasser aus. Die ganze Operation hatte weniger als eine Viertelstunde in Anspruch genommen. Jetzt wurde einerseits das Filtrat und andererseits der Niederschlag mit dem gut abgetropften, aber noch feuchten Filter in je ein Rohr gebracht, mit Wasser und einem Überschuß verdünnter Schwefelsäure übergossen, und die Gefäße erhitzt. Das Filtrat entwickelte 2,3 ccm, nach Abzug von 1 ccm wegen des Luftgehaltes der Flüssigkeit 1,3 ccm, der Niederschlag mit dem Filter 5 ccm Gas. Der letztere hätte nach Berthelots Theorie 10 ccm Gas entwickeln sollen. Die Differenz erklärt er durch unvermeidliche Verluste.

Unser neuer Versuch.

Wir verwendeten ein Hydroperoxyd von derselben Konzentration. Berthelots Hydroperoxyd entwickelte 2,4 Vol. Sauerstoffgas, das unserige 2,6 Vol. Dagegen wendeten wir viel größere Quantitäten an als er, weil sein Versuch schon allein wegen der verhältnismäßigen Größe der Versuchsfehler nicht zu einem einwandfreien Resultat führen konnte.

16,04 g Silbernitrat wurden in 150 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit der genau äquivalenten Menge einer absolut kohlensäurefreien, aus Natrium dargestellten Natronlauge versetzt. Hierzu wurden 200 ccm einer mit Eis gekühlten Hydroperoxydlösung, von der 100 ccm 0,802 g Hydroperoxyd enthielten, auf einmal gegeben. Das Hydroperoxyd war reines, säurefreies, von Merck bezogenes. Das Verhältnis der Substanzen war demnach:



$$2\,AgNO_3 + 2\,NaOH + H_2O_2.$$

Beim Eingießen entstand eine starke Gasentwickelung, und es bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der rasch abgesaugt, einige Male mit eiskaltem, ausgekochtem und im Vakuum erkaltetem Wasser gewaschen, dann möglichst vollständig mit einem Spatel vom Filter entfernt und in ein Rundkölbchen gebracht wurde. Beim Übergießen des Niederschlages mit der doppelten Menge der nötigen Schwefelsäure

— 56 ccm von der Konzentration 1 : 5 —, welche eiskalt und luftfrei war, konnte nicht die geringste Gasentwickelung bemerkt werden. Der Kolben wurde hierauf mit luftfreiem Wasser gefüllt, ein mit demselben Wasser gefülltes Gasleitungsrohr eingepaßt, und so lange gekocht, bis in dem zum Auffangen dienenden Rohr keine Gasentwickelung mehr bemerkbar war. Es wurden im ganzen 3,75 ccm Gas erhalten, welche aus 0,35 ccm Kohlensäure, 0,95 ccm Sauerstoff und 2,45 ccm Stickstoff bestanden. Dieses Gas stammte offenbar aus dem Wasser der pneumatischen Wanne, da es die Zusammensetzung der im Wasser gelösten Luft besitzt, und wir es leider unterlassen hatten, zum Auffangen des Gases luftfreies Wasser zu verwenden. Für den vorliegenden Fall ist dies aber ganz gleichgültig, da man nach Berthelots Theorie 175 ccm Sauerstoff hätte erhalten müssen, während wir nur 1 ccm erhalten haben.

Dieser Versuch, welcher genau nach den Angaben von Berthelot und unter Einhaltung aller möglichen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt worden ist, beweist auf das schlagendste, daß die langsame Gasentwickelung, welche der ersten stürmischen folgt, nicht auf einer allmählichen Zersetzung eines Silbersesquioxyds beruht, und daß ein solcher Körper überhaupt nicht in dem Silberniederschlage enthalten ist. Wir müssen daher annehmen, daß bei den Beobachtungen Berthelots Irrtümer vorgekommen sind.

Berthelot gibt nirgends an, daß seine Natronlauge kohlensäurefrei gewesen, und ebenso scheint er den aufgefangenen Sauerstoff nie auf einen Kohlensäuregehalt geprüft zu haben. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß sein Silberoxyd Silbercarbonat enthalten hat. Da über das Verhalten des letzteren gegenüber Hydroperoxyd nichts bekannt zu sein scheint, haben wir folgenden Versuch angestellt.

Versuch.

Wenn man Hydroperoxyd mit einer Lösung von Silbernitrat vermischt und Soda- oder Bicarbonatlösung hinzusetzt, so entsteht ein rein weißer Niederschlag von Silbercarbonat, der sich nach wenigen Augenblicken unter Abscheidung von schwarzen Flocken und unter stürmischer Gasentwickelung zersetzt. Das Gas enthält gleich im ersten Moment neben Kohlensäure reichlich Sauerstoff, eine Erscheinung, die nicht sehr dafür spricht, daß sich, wie Berthelot annimmt, anfangs eine, wenn auch nur einen Moment beständige Verbindung Ag_2O_2 bildet. Der schwarze Niederschlag enthält Silbercarbonat, welches wahrscheinlich wegen oberflächlicher Versilberung der Einwirkung des Hydroperoxyds entzogen wird, und entwickelt daher bei der Behandlung mit einer Säure Kohlensäuregas.

Was Berthelot für ein Gemenge von metallischem Silber und Silbersesquioxyd gehalten hat, war daher möglicherweise ein Gemenge von Silber und Silbercarbonat, und mußte dann mit Schwefelsäure ein

Gas entwickeln. Hiermit steht allerdings im Widerspruch, daß Berthelot in seiner ersten Arbeit angibt, das Silbersesquioxyd verliere beim Trocknen den überschüssigen Sauerstoff; wir vermögen hierfür keine Erklärung zu geben.

Indem wir nun zu der Besprechung des neuen Versuches von Berthelot übergehen, haben wir zunächst Einwendungen gegen die Behandlung des Filtrats zu machen. Er beabsichtigte, durch ein Experiment zu entscheiden, ob der Sauerstoff nach unserer Theorie in Form einer übersättigten Lösung vorhanden sei. Die Flüssigkeitsmenge betrug 40 bis 50 ccm, das Volumen des in derselben gelösten Sauerstoffgases hätte nach unseren Versuchen etwa 15 ccm betragen müssen. Um zu sehen, ob dies richtig ist, filtrierte Berthelot die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und schloß aus dem Umstande, daß er nur 1 ccm Sauerstoff enthielt, auf die Unrichtigkeit unserer Theorie.

Er beachtete dabei nicht, daß durch Filtrieren einer übersättigten Lösung eines in Wasser schwer löslichen Gases dieses so gut wie ganz in Freiheit gesetzt werden muß.

Den Niederschlag, der nach ihm 10 ccm Sauerstoff entwickeln sollte, füllte er mit dem Filter in ein Rohr ein. Er erhielt nur 5 ccm, unterließ aber trotzdem die Untersuchung, ob das Gas auch wirklich Sauerstoff und nicht etwa ein Gemenge von Kohlensäure und Luft gewesen ist. Die Kohlensäure konnte nach dem oben Gesagten von der Anwendung einer kohlensäurehaltigen Natronlauge herrühren und die Luft von den Poren und Falten des Filters herstammen.

Wir kommen daher schließlich zu dem Resultat, daß es Berthelot weder in der jetzigen noch in den früheren Veröffentlichungen gelungen ist, einen stichhaltigen Beweis dafür beizubringen, daß bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd ein höheres Oxyd des Silbers entsteht, welchem die Eigenschaft zukommt, mit verdünnter Schwefelsäure Sauerstoff zu entwickeln.

---

270. Mit Victor Villiger: Über Ozonsäure.

(München; Ber. 35, 3038 [1902].)

Vor längerer Zeit machten wie die Beobachtung, daß trockenes, gepulvertes Ätzkali durch Ozon sofort intensiv orangebraun gefärbt wird. Die Färbung erhält sich bei Abschluß der Feuchtigkeit ziemlich lange, verschwindet aber auf Wasserzusatz augenblicklich unter starker Gasentwickelung. Die gefärbte Substanz scheint auffallenderweise gar keine oxydierende Wirkung auszuüben, auch waren wir nicht imstande, in der wässerigen Lösung Hydroperoxyd nachzuweisen.

Dieser Körper, den wir ozonsaures Kalium nennen wollen, kann auch in wässeriger Lösung existieren. Leitet man ozonisierten Sauer-

stoff in eine mit einem gewöhnlichen Kältegemisch abgekühlte 40 proz. Kalilauge, so nimmt diese eine intensive, orangebraune Färbung an, die aber beim Herausnehmen aus dem Kältegemisch schnell verschwindet. Rubidiumhydroxyd verhält sich ähnlich, Natriumhydroxyd wird dagegen von Ozon nur schwach gelb gefärbt.

Was die Natur dieses Kaliumsalzes betrifft, so liegt die Annahme am nächsten, daß es mit dem Verbrennungsprodukt des Kaliums, dem Kaliumtetroxyd, identisch ist, dessen Zusammensetzung durch die Untersuchung von Erdmann und Köthner[1]) über das analoge Rubidiumtetroxyd als vollständig sichergestellt erscheinen muß. Die Bildung des Kaliumozonates in wässeriger Lösung erinnert übrigens an die Beobachtung von Schöne[2]), daß eine mit Kali versetzte Lösung von Hydroperoxyd beim Eindunsten im Vakuum eine gelbe Kristallmasse absetzt, in welcher Schöne die Anwesenheit von Kaliumtetroxyd annahm, ohne indessen den Beweis liefern zu können, daß nicht eine andere Oxydationsstufe des Kaliums vorlag.

Wenn die Annahme, daß das Kaliumozonat mit dem Kaliumtetroxyd identisch ist, sich als richtig erweist, würde die Ozonsäure als das Hydrat des Ozons anzusehen sein: $O_3 + H_2O = O_4H_2$.

Als wir diese Notiz vor anderthalb Jahren an die Redaktion der „Berichte" abgesandt hatten, fanden wir in dem Dictionnaire von Wurtz in dem Artikel „Ozone"[3]) folgende Angabe ohne Zitat: „l'ozone donne avec la potasse sèche du peroxyde de potassium jaune-brun qui se détruit très vite en dehors du contact de l'ozone". Wir zogen deshalb die Notiz zurück, um zunächst den Autor zu ermitteln, waren dazu aber nicht imstande und fanden die Beobachtung auch nirgends sonst erwähnt, veröffentlichen sie aber jetzt, weil wir gelegentlich darauf zurückzukommen gedenken.

Neu ist übrigens jedenfalls die Beobachtung, daß die Färbung des Kalis durch Ozon auch in wässeriger Lösung eintritt.

---

[1]) Lieb. Ann. **294**, 55 [1896]. — [2]) Lieb. Ann. **193**, 241 [1878]. — [3]) S. 721.

XIV.

ÜBER DIE BASISCHEN EIGENSCHAFTEN DES SAUERSTOFFS.

---

262. Mit Victor Villiger: Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs.

Erste Mitteilung.

(München; Ber. 34, 2679 [1901].)

Salzartige Verbindungen von stickstofffreien sauerstoffhaltigen Substanzen sind schon seit längerer Zeit bekannt. So haben Baeyer und Emil Fischer[1]) eine Verbindung von Fluoresceïn mit Schwefelsäure und von Orcinphtaleïn mit Salzsäure dargestellt und analysiert. Kurze Zeit darauf haben Dale und Schorlemmer[2]) Verbindungen des Aurins mit Säuren beschrieben. Sie sagen: „Aurin hat nur schwach saure Eigenschaften und bildet mit Basen unbeständige Verbindungen. Dagegen ist es scharf ausgesprochene Base und verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche sehr beständig sind und ausgezeichnet kristallisieren.“ Untersucht wurde namentlich ein salzsaures und ein schwefelsaures Salz. Claisen und Ponder[3]) beobachteten ein rotes unbeständiges Additionsprodukt von Salzsäure und Dibenzalaceton, Wallach[4]) untersuchte genauer schon früher beobachtete Additionsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren und Cineol. A. G. Perkin[5]) hat endlich eine ganze Reihe von salzartigen Verbindungen gelber Farbstoffe beschrieben und gezeigt, daß die Quercetingruppe, welche sich vom Pyron ableitet, besonders geneigt ist, salzartige Verbindungen zu liefern.

Während A. G. Perkin sowohl wie alle früheren Autoren diese Säureverbindungen entweder als Molekularverbindungen oder als chemische Verbindungen in dem älteren Sinne auffaßten, haben Collie und Tickle[6]) den Versuch gemacht, die Natur derselben durch Vierwertigkeit des Sauerstoffs zu erklären, indem sie annahmen, daß der Sauerstoff sich Säuren gegenüber ebenso vierwertig verhalten könne, wie der Stickstoff im Ammoniak fünfwertig. Sie bezeichneten daher diese Substanzen als Oxoniumsalze. Collie und Tickle stellten Salze des Dimethylpyrons mit den Halogenwasserstoffsäuren, Platinchloridchlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure, Chloressigsäure, Salicylsäure und Pikrinsäure dar.

Sie sagen über diese Salzbildung: „Die Tendenz des Sauerstoffs, Salze von bestimmter Zusammensetzung zu bilden, in denen die Vier-

---

[1]) Lieb. Ann. 183, 27, 68 [1876]. — [2]) Lieb. Ann. 196, 84 [1879]. — [3]) Lieb. Ann. 223, 142 [1884]. — [4]) Lieb. Ann. 246, 281 [1888]. — [5]) Journ. chem. soc. 69, 1439 [1896]. — [6]) Journ. chem. soc. 75, 710 [1899].

wertigkeit desselben evident ist, kann nur eine schwache sein, und es wird daher nur in besonders günstigen Fällen möglich sein, die Isolierung dieser Verbindungen zu bewirken. Die Kombination eines Sauerstoffatoms mit fünf Kohlenstoffatomen zu einem Ringe scheint ein solcher günstiger Fall zu sein." Sie schreiben demnach dem Brückensauerstoff des Dimethylpyrons die Fähigkeit zu, Salze zu bilden. Da wir bei dem Studium der Peroxyde genötigt waren, die Vierwertigkeit des Sauerstoffs mit in Betracht zu ziehen, haben wir die Versuche von Collie und Tickle wiederholt und uns dabei überzeugt, daß die von diesen Autoren beobachteten salzbildenden Affinitäten mit der Bildung der Peroxyde nichts zu tun haben. Auch besitzen die Peroxyde, wie z. B. das Diäthylperoxyd, nicht die Eigenschaft, sich mit Säuren zu vereinigen. Dagegen haben wir die Beobachtungen dieser Autoren nicht nur bestätigen können, sondern auch gefunden, daß das einfache Sauerstoffatom in allen Formen, in denen es in der organischen Chemie vorkommt, zur Salzbildung befähigt ist, und daß es nicht nur in besonders günstigen Fällen, wie Collie und Tickle meinen, gelingt, wohlcharakterisierte Sauerstoffsalze zu erhalten, sondern mit wenigen Ausnahmen immer, wenn man nur die richtigen Säuren wählt und unter geeigneten Bedingungen arbeitet.

I. Konstatierung der Tatsache, daß alle Klassen der organischen Sauerstoffverbindungen basische Eigenschaften besitzen.

Organische Sauerstoffverbindungen aller Art verhalten sich komplexen Säuren gegenüber wie Basen und geben unter geeigneten Bedingungen kristallisierte Salze. Durch verschiedene Umstände wird die Basicität des Sauerstoffs so erhöht, daß auch gewöhnliche Säuren gut kristallisierte Salze geben, wie z. B. beim Cineol. Diese Salze werden, wie die Salze schwacher Ammoniakbasen, durch Wasser zersetzt. Wenn aber in einem Molekül günstig wirkende Gruppen enthalten sind, so kann die Basicität des Sauerstoffs so gesteigert werden, daß die Salze, wie z. B. beim Dimethylpyron, aus Wasser umkristallisierbar sind. Die Löslichkeit der Säure und der Base in Wasser spielt in bezug auf die Beständigkeit der Salze gegen die Einwirkung desselben eine ähnliche Rolle, wie es bei den Ammoniaksalzen der Fall ist.

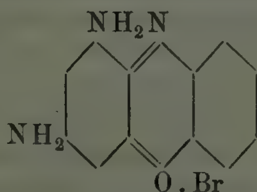
II. Die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze entspricht ganz der der Ammoniaksalze.

Die Zusammensetzung der Salze ist eine bestimmte: auf jedes Wasserstoffion der Säure kommt 1 Mol. der Sauerstoffbase. Mehrbasische Säuren geben neutrale und saure Salze; es ist aber nie beobachtet worden, daß auf ein Wasserstoffion der Säure zwei oder mehr Moleküle der Base kommen. Ist die Base leicht flüchtig, so verdunstet

sie an der Luft, und es hinterbleibt entweder ein saures Salz oder die Säure selbst, genau wie es auch bei gewissen Ammoniaksalzen beobachtet wird.

III. Oxoniumtheorie.

Der naheliegendste Gedanke ist daher, wie Collie und Tickle es getan haben, anzunehmen, daß der Sauerstoff ebenso zwei- und vierwertig auftritt, wie der Stickstoff in dem Ammoniak drei- und in den Ammoniumsalzen fünfwertig. Allerdings ist man noch nicht imstande gewesen, ein dem Tetramethylammoniumhydroxyd entsprechendes Trimethyloxoniumhydroxyd oder eine analoge Substanz darzustellen, und unsere darauf hinzielenden Versuche haben auch nur ein negatives Resultat ergeben. So ist Jodmethyl auf die kräftigste Sauerstoffbase, das Dimethylpyron, auch bei langem Stehen ohne Einwirkung, und Dimethylsulfat liefert damit zwar einen gelben Sirup, der aber offenbar ein Methylsulfat des Trimethylpyrons nicht enthält, da er mit Ammoniak eine Base liefert, von Kali dagegen unter Rotfärbung zersetzt wird. Indessen hat namentlich Kehrmann[1]) eine Klasse der von ihm untersuchten komplizierten Verbindungen durch die Annahme eines vierwertigen Sauerstoffs zu erklären versucht, indem er z. B. das Diaminophenazoxoniumbromid folgendermaßen formuliert:



Wir wollen aber vorläufig nicht auf die Besprechung dieser komplizierten Substanzen eingehen und uns darauf beschränken, aus dem Verhalten der einfachsten salzartigen Verbindungen die Gründe abzuleiten, welche man für und gegen die Oxoniumtheorie geltend machen kann.

Für die Oxoniumtheorie spricht außer dem Umstande, daß die Salze der Sauerstoffverbindungen wie die Ammoniumsalze zusammengesetzt sind, 1. der Umstand, daß diese Salze nicht als chemische Verbindungen des zweiwertigen Sauerstoffs im Sinne der älteren Valenztheorie aufgefaßt werden können, und 2. daß dieselben Einflüsse, welche die Basicität des Stickstoffs erhöhen und verringern, auch in demselben Sinne auf die Basicität des Sauerstoffs einwirken.

1. Die Sauerstoffsalze sind keine Verbindungen des zweiwertigen Sauerstoffs im Sinne der älteren Valenztheorie.

Für die Salze des einfach gebundenen Sauerstoffs ergibt sich dieser Satz von selbst. Für den doppelt gebundenen Sauerstoff haben wir

---

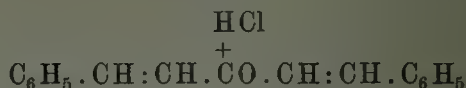
[1]) Ber. 32, 2601 [1899].

den Beweis beim Dibenzalaceton im experimentellen Teil geführt und gezeigt, daß dem salzsauren Salz desselben nicht die Formel



$$C_6H_5.CH:CH.C(OH)Cl.CH:CH.C_6H_5,$$

sondern:



$$\overset{\overset{HCl}{+}}{C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5}$$

zukommt. Auch spricht dafür in entscheidender Weise das ganz gleiche Verhalten der Äther einerseits, und der Ketone und Aldehyde andererseits, gegen die komplexen Säuren.

2. Dieselben Einflüsse, welche die Basicität des Stickstoffs erhöhen und verkleinern, wirken in demselben Sinne auf die Basicität des Sauerstoffs.

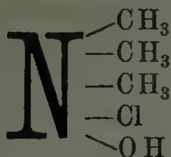
Hat das Wasser basische Eigenschaften? Wir sind geneigt, diese Frage zu verneinen, da die Säuren zwar auf das Wasser einwirken und durch dasselbe ionisiert werden, ohne daß man aber imstande wäre, bestimmte Verbindungen von Wasser mit Säuren herzustellen, deren Zusammensetzung der der Ammoniaksalze entspräche. Das Kristallwasser kann man nicht als Beweis der basischen Natur anführen, da dasselbe sich nicht nur mit Säuren, sondern auch mit allen möglichen anderen Substanzen in den verschiedensten Verhältnissen vereinigt. Das Wasser ist daher neutral, wird aber zu einer Base, wenn der Wasserstoff durch Alkyl ersetzt wird, indem die basischen Eigenschaften der Alkyle auf das Sauerstoffatom übertragen werden, gerade ebenso, wie der Eintritt der Alkyle das Ammoniak stärker basisch macht. Es steht daher das Wasser in der Mitte zwischen Ammoniak und Schwefelwasserstoff, welcher sauer ist. Durch Alkylierung wird das Ammoniak zu einer starken, das Wasser zu einer schwachen Base und der saure Schwefelwasserstoff zu einem neutralen Körper, da das Schwefeläthyl sich mit komplexen Säuren nicht verbindet. Durch weitere Alkylierung wird die Basicität des Stickstoffs noch erhöht, das neutrale Schwefeläthyl wird zu einer Base, dem Triäthylsulfiniumhydroxyd, und demgemäß ist zu vermuten, daß, wenn es gelänge, ein Trialkyloxoniumhydroxyd darzustellen, dieses eine kräftige Base sein würde. Folgende Tabelle verdeutlicht diese Verhältnisse:

NH_3 Base	OH_2 neutral	SH_2 sauer
$N(C_2H_5)_3$ starke Base	$O(C_2H_5)_2$ schwache Base	$S(C_2H_5)_2$ neutral
$N(C_2H_5)_4OH$ sehr starke Base	$O(C_2H_5)_3OH$ hypothetische Base	$S(C_2H_5)_3OH$ Base

Eine weitere Bestätigung für diese Ansicht liefern die Betrachtungen, welche Willstätter[1]) über die Konstitution der Salze der

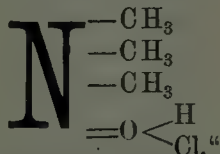
[1]) Ber. **33**, 1636 [1900].

Trialkylaminoxyde angestellt hat. Derselbe hat gefunden, daß unterchlorige Säure auf tertiäre Amine in der Weise einwirkt, daß unter Elimination von Alkohol ein Dialkylaminchlorid entsteht. Unter der Annahme, daß die primäre Wirkung der unterchlorigen Säure, ebenso wie bei der von J. v. Braun[1]) beobachteten Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine, in einer Addition besteht, muß dieses hypothetische Additionsprodukt die Formel



besitzen. Da dieses aber sofort zerfällt, kann es nicht identisch sein mit dem äußerst beständigen Chlorhydrat der Trialkylaminoxyde; Willstätter sagt darüber S. 1638:

„Weit wahrscheinlicher erscheint es mir auf Grund unserer Versuche, daß den Derivaten der Aminoxyde eine andere Konstitution zukommt, daß nämlich in diesen Verbindungen nicht die Stickstoffsauerstoffdoppelbindung der Angriffspunkt für diese Additionen ist, sondern der Sauerstoff allein, indem er in den vierwertigen Zustand übergeht (man vergleiche die Arbeiten von Collie und Tickle, sowie von Kehrmann). Den Trialkylaminoxydsalzen wären demnach folgende Formeln beizulegen, z. B.:



Diese Theorie steht im besten Einklang mit den oben gegebenen Auseinandersetzungen. Wenn die Alkyle die Basicität des Sauerstoffs nur wenig erhöhen, muß das mit demselben verbundene Trialkylamin dies in viel höherem Grade tun, und es kann dann nicht wundernehmen, wenn die Oxoniumsalze den Charakter von Salzen starker Basen annehmen.

Wir möchten bemerken, daß diese Betrachtungen Willstätters den ersten Anstoß zu der vorliegenden Arbeit gegeben haben.

Während der Eintritt positiver Gruppen, wie der Alkyle, den Sauerstoff im Wasser basisch macht, so ist dies beim Eintritt negativer Gruppen, wie z. B. des Phenyls, nicht der Fall. Phenol, Benzophenon usw. geben mit Säuren keine Salze. Es steht dies in voller Übereinstimmung mit dem Verhalten des Ammoniaks, welches durch den Eintritt von Phenyl den basischen Charakter verliert. Diphenylamin ist eine schwache, Triphenylamin gar keine Base mehr.

---

[1]) Ber. 33, 1438 [1900].

Eine auffallende Erscheinung bei den Oxoniumsalzen ist, daß die Spannung, in der das Sauerstoffatom sich befindet, die Basicität zu vergrößern scheint. So ist das Cineol, welches durch Säuren leicht gesprengt wird, besonders ausgezeichnet durch die Leichtigkeit der Salzbildung. Ebenso sind die Ketone, in denen der Sauerstoff mit doppelter Bindung am Kohlenstoff hängt, kräftige Basen. Ja, es scheinen sogar doppelte Kohlenstoffbindungen, die sich in der Nachbarschaft befinden, einen verstärkenden Einfluß auf die Basicität auszuüben, wie man aus dem Verhalten des Benzalacetons, des Dibenzalacetons und des Dimethylpyrons sieht, welche sehr starke Basen sind. Auf eine solche Ursache ist wohl auch die außerordentlich große Basicität der eine chinoide Gruppe enthaltenden Farbstoffe, wie die der Phtaleïne und des Aurins, zurückzuführen.

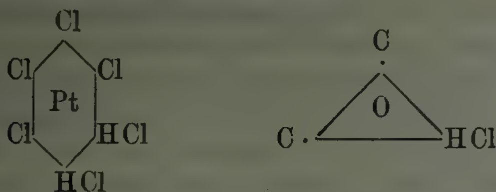
Wenn man sich nun die Frage vorlegt, ob dasselbe auch bei den Aminen der Fall ist, so befindet man sich aus Mangel an experimentellem Material in Verlegenheit. Es ist uns z. B. nicht bekannt, ob das Allylamin eine stärkere oder schwächere Base ist als das Propylamin. Nur bei den Anilinfarbstoffen ist man der Ansicht, daß die im chinoiden Kern befindliche Imidogruppe stärker basisch ist als die Amidogruppen. Unter diesen Umständen erscheint es geraten, die Beantwortung der Frage, ob in dieser Beziehung ein Unterschied zwischen Oxonium- und Ammoniumsalzen besteht, zu vertagen.

Anders steht es mit einer Erscheinung, welche, wie wir glauben, noch nie bei der Bildung von Ammoniumsalzen beobachtet worden ist, nämlich mit dem Einfluß der Zeit auf das Zustandekommen der Oxoniumsalze, wodurch ernste Bedenken gegen die Richtigkeit der Oxoniumtheorie wachgerufen werden.

Salzsaures Dimethylpyron löst sich nach Collie und Tickle ohne Veränderung in Wasser; versetzt man aber eine wässerige Lösung von Dimethylpyron mit ebenso viel Salzsäure, so hat man nicht eine Lösung des Salzes, sondern Dimethylpyron und Salzsäure nebeneinander. Das Salz bildet sich erst langsam, wenn man Dimethylpyron mit einem großen Überschuß konzentrierter Salzsäure verdunsten läßt. Es verhält sich das Dimethylpyron bei der Salzbildung daher ähnlich wie ein tertiärer Alkohol oder ein ungesättigter Kohlenwasserstoff. Bei der Salzbildung muß daher im Molekül des Dimethylpyrons etwas vor sich gehen. Verdrängung von Wasser kann dies wohl nicht sein, da die Substanz ohne Kristallwasser kristallisiert, und man wird unwillkürlich an die Bildung komplexer Verbindungen erinnert, zu der auch in der Regel Zeit erforderlich ist. Wenn aber das salzsaure Dimethylpyron in die Klasse der komplexen Verbindungen gehört, so darf man es nicht als ein Oxoniumsalz ansehen und dem Sauerstoff Vierwertigkeit beilegen.

Faßt man die Oxoniumsalze als komplexe Verbindungen auf, so würde man dem Sauerstoff zwei gewöhnliche und eine komplexe Valenz

zuschreiben müssen. Die komplexe Valenz würde durch ein Säuremolekül, resp. durch das Äquivalent einer einbasischen Säure ersetzt sein. Der Sauerstoff erscheint dann im Sinne der Wernerschen Theorie als entsprechend einem halben Platinatom:



Das Chlorwasserstoffmolekül könnte dann nicht nur durch Säuren, sondern auch durch andere Moleküle ersetzt werden, und in der Tat existieren derartige Verbindungen auch, wie z. B. Bromide, Jodide usw.

Diese Hypothese, welche manches für sich hat, wollen wir der Oxoniumtheorie an die Seite stellen, ohne uns vorläufig für die eine oder die andere zu erklären.

Salze der doppelten Kohlenstoffbindung.

Außer dem Einfluß der Zeit auf die Bildung der Oxoniumsalze hat uns auch die Beobachtung, daß die Kohlenstoffdoppelbindung unter ähnlichen Umständen Salze bildet wie das Sauerstoffatom, viel zu denken gegeben. Wir wurden zu diesen Versuchen durch Hypothesen veranlaßt, welche von Thiele über die Natur der doppelten Bindung aufgestellt worden sind.

Nachdem Armstrong in einer Reihe von Abhandlungen die Ansicht ausgesprochen, daß bei chemischen Bindungen immer etwas Anziehungskraft unverbraucht bleibt, und Nef[1]) etwas Ähnliches über die doppelte Bindung geäußert hatte, stellte Thiele[2]) eine genauer präzisierte Theorie dieser Bindung auf. Baeyer hat bekanntlich die Eigenschaften derselben mit denen einer elastischen Feder verglichen, die in der doppelten Bindung sich im Zustande der Spannung befindet. Nach ihm schlummert zwar in derselben ein gewisses Quantum von Energie, letztere kann sich aber ohne Lösung der Bindung nicht geltend machen. Thiele erklärte das Verhalten der doppelten Bindung so, daß er annimmt, bei derselben würden zwar wie bei der Spannungstheorie zwei Valenzen beansprucht, dies habe aber nicht die Inanspruchnahme der ganzen Valenz zur Folge, sondern es bleibe ein Teil der Valenz — ähnlich wie beim Parallelogramm der Kräfte — übrig, welcher „Partialvalenz" genannt wird. Diese besitze die Eigenschaft einer ganzen Valenz insofern, als zwei Partialvalenzen sich bei der konjugierten doppelten Bindung sättigen können. Thiele erklärte so die Addition in 1,4-Stellung bei zwei konjugierten doppelten Bindungen.

---

[1]) Lieb. Ann. 298, 202 [1897]. — [2]) Lieb. Ann. 306, 87 [1899].

Man sieht, daß das, was Baeyer „Spannung“ genannt hat, im Lichte der Thieleschen Theorie als „Abschwächung der Valenz“ erscheint, und es fehlte dieser Theorie, um plausibel zu erscheinen, eigentlich nur der Umstand, daß es noch nicht geglückt war, die Partialvalenzen nachzuweisen, ohne die doppelte Bindung zu zerstören.

Wenn nun eine doppelte Bindung wirklich derartige freie Partialvalenzen enthält, so war es denkbar, daß dieselben, ähnlich wie die Oxoniumvalenzen des Sauerstoffs, imstande sind, Säuren ohne Sprengung der doppelten Bindung salzartig festzuhalten, und dies scheint nun wirklich der Fall zu sein. Bringt man Amylen, Tetrahydrobenzol, Menthen oder Camphen mit Kobalticyankaliumlösung und starker Salzsäure zusammen, so bilden sich feste, Eisschollen ähnelnde Verbindungen, die genau so aussehen wie viele Oxoniumsalze der Kobalticyanwasserstoffsäure. Dieselben sind noch nicht analysiert, und wir wollen daher aus ihrer Bildung keine weitergehenden Folgerungen ziehen und nur auf folgendes aufmerksam machen. Wenn das Studium dieser Verbindungen dahin führt, die Teilbarkeit der Valenzen beim Kohlenstoff anzunehmen, so wird dies auch beim Sauerstoff gestattet sein. Und ebenso wenig wie man aus diesen Verbindungen den Schluß ziehen wird, daß der Kohlenstoff fünf- oder sechswertig auftreten kann, wird es dann nötig sein, eine höhere Valenz für den Sauerstoff anzunehmen. Man könnte dann den Versuch wagen, die Hypothese aufzustellen, daß der Sauerstoff nur zwei Affinitätscentra besitzt, von denen aus unter Umständen je zwei oder auch mehr Valenzen ausstrahlen können.

Wir verhehlen uns nicht, daß dies etwas abenteuerlich klingt und Gefahren für den Bestand unserer heutigen, so überaus einfachen Valenztheorie in sich birgt. Man darf sich indessen hierdurch nicht von der weiteren Verfolgung der Thieleschen Ideen abschrecken lassen, wenn dieselben, wie es hier der Fall gewesen, zu überraschenden Entdeckungen führen.

Experimentelles.

In Anwendung kamen folgende komplexe Säuren: Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferricyanwasserstoffsäure, Kobalticyanwasserstoffsäure, Phosphorwolframsäure und Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Hauptsächlich studiert wurden die Salze der drei ersten Säuren, weil sie am leichtesten erhalten werden können. Dabei ist zu bemerken, daß einige sauerstoffhaltige Substanzen, die wir der Kürze halber als Sauerstoffbasen bezeichnen wollen, sich direkt mit der komplexen Säure in wässeriger Lösung vereinigen, während in der Mehrzahl der Fälle Salzsäurezusatz notwendig ist. Hierzu wurde in der Regel eine Lösung von Ferro-, Ferri- oder Kobalticyankalium angewendet, die mit Salzsäure bis zur beginnenden Fällung der komplexen Säure versetzt war. Die Lösungen hatten für qualitative Versuche folgende Zusammensetzung:

1. 5 g Ferrocyankalium, 25 g Wasser, 25 g 20 proz. Salzsäure.

2. 20 g Ferricyankalium, 50 g Wasser, 60 g konzentrierte Salzsäure; die wässerige Lösung des Salzes wurde in die Salzsäure hineingegossen und von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert. Die Ferricyanwasserstoffsäure scheint am meisten Neigung zur Bildung von Salzen zu haben, ihre Anwendung hat aber den Übelstand, daß sie bei Gegenwart starker Salzsäure leicht reduziert wird.

3. 3 g Kobalticyankalium, 9 g Wasser, 9 g konzentrierte Salzsäure; die Lösung wurde von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert. Die Kobalticyanwasserstoffsäure zeigt nicht so große Tendenz zur Salzbildung wie die Ferricyanwasserstoffsäure, sie hat aber vor dieser die große Beständigkeit voraus und vor der Ferrocyanwasserstoffsäure die viel größere Löslichkeit, welche wie bei der Ferricyanwasserstoffsäure die Anwendung konzentrierter Salzsäure gestattet.

Klasse I. Äther.

1. Diäthyläther. Bekanntlich fällt man die Ferrocyanwasserstoffsäure nach einem von Porret[1]) entdeckten und von Dollfus[2]) modifizierten Verfahren aus der mit Salzsäure versetzten Lösung des Ferrocyankaliums mit Äther. Diesen Niederschlag hat man immer für Ferrocyanwasserstoff gehalten, er ist aber ferrocyanwasserstoffsaurer Äther oder das Ferrocyanhydrat des Äthers, wie man schon aus dem Verhalten desselben beim Trocknen ersieht. Die durch ätherhaltige Salzsäure von Chlorkalium befreiten Kristalle werden schnell weiß und verändern ihr Aussehen total. Eine Analyse derselben wurde wegen ihrer großen Veränderlichkeit bisher nicht ausgeführt, indessen kann an der salzartigen Natur der Kristalle wegen des ganz analogen Verhaltens anderer Ätherarten nicht gezweifelt werden. Die wässerige Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure scheidet übrigens auch ohne Salzsäurezusatz mit Äther Kristalle aus.

Das oben angegebene Ferricyanwasserstoffsäurereagens gibt mit Äther ein in demselben unlösliches braunes Öl, welches nach dem Verdunsten des überschüssigen Äthers braune, lange Nadeln hinterläßt, die sich schließlich, wenn aller Äther verschwunden ist, wieder lösen.

Das Kobalticyanwasserstoffreagens verhält sich ebenso und liefert farblose, flache Nadeln.

Drechsel[3]) hat eine von Marignac herrührende Beobachtung, daß Kieselwolframsäure in Äther zerfließt und eine nicht in allen Verhältnissen mit demselben mischbare Lösung gibt, auch bei der Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure gemacht und zur Reindarstellung dieser Säuren benutzt. Er betrachtete aber diese öligen Substanzen

[1]) Schweigg. 26, 224. — [2]) Lieb. Ann. 65, 224. — [3]) Ber. 20, 1452 [1887].

als Lösungen, während sie nach den weiter unten angegebenen Tatsachen offenbar auch salzartige Verbindungen sind.

2. Diisoamyläther gibt mit dem Ferrocyanwasserstoffreagens keine Verbindung, wohl aber mit dem Ferricyanwasserstoff- und dem Kobalticyanwasserstoffreagens, wenn man noch mehr starke Salzsäure zusetzt. Bei der Ferricyanverbindung waren keine Kristalle zu sehen, die Kobalticyanverbindung kristallisiert in salmiakähnlichen Gebilden. Letztere Substanz wurde analysiert. Zur Darstellung wurde reine Kobalticyanwasserstoffsäure benutzt, welche folgendermaßen dargestellt wurde. Die weiter unten beschriebene, von Chlorkalium befreite, sehr beständige Cineolverbindung wurde mit Wasser übergossen und so oft mit Äther ausgeschüttelt, bis alles Cineol entfernt war. Diese Lösung wurde dann, nach Entfernung des Äthers im Vakuum, mit Diisoamyläther versetzt und soviel konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, bis derselbe beim Schütteln in eine Kristallmasse verwandelt war, ohne daß aber freie Kobalticyanwasserstoffsäure gefällt wird. Zur Entfernung überschüssiger Säure wurden die Kristalle mit 30 proz. Salzsäure, welche die Verbindung nicht angreift, aber die Säure löst, verrieben und auf einem Tonteller damit gewaschen. Nach dem Verweilen im Vakuum über Schwefelsäure, Natronkalk und Paraffin stellt die Verbindung ein weißes, trockenes Pulver dar, welches analysiert wurde.

0,2473 g Substanz: 0,4173 g CO_2, 0,1582 g H_2O. — 0,2102 g Substanz: 39,7 ccm N (21°, 713 mm). — 0,2552 g Substanz: 0,0947 g $CoSO_4$. — 0,1954 g Substanz: 14,1 ccm $^1/_{10}$-n-Barytwasser.



$C_{10}H_{22}O + H_3Co(CN)_6 + 2\,H_2O = C_{16}H_{25}ON_6Co + 2\,H_2O$.

Ber.	C 46,60,	H 7,04,	N 20,39,	Co 14,32,	$H_3Co(CN)_6$ 52,91.
Gef.	„ 46,02,	„ 7,11,	„ 20,23,	„ 14,13,	„ 52,54.

Die Verbindung wird von Wasser sofort zersetzt.

3. Anisol gibt mit dem Ferricyanwasserstoffreagens sechsseitige Täfelchen, Phenetol Häute. Paraldehyd gibt mit Ferrocyanwasserstoffreagens große, rhombische Blätter, die sehr leicht zersetzlich sind.

Klasse II. Äthylenoxyd und verwandte Substanzen.

1. Äthylenoxyd gibt mit dem in einem Kältegemisch abgekühlten Ferrocyanreagens eine eisähnliche Verbindung, die möglicherweise auch ein Hydrat des Äthylenoxyds sein könnte. Beim Verreiben verwandelte sie sich in ein weißes Kristallpulver. Die nähere Untersuchung soll nach Eintritt der kühleren Jahreszeit erfolgen.

2. Cineol. Das Cineol ist dadurch ausgezeichnet, daß es auch mit gewöhnlichen Säuren leicht kristallisierbare Salze gibt. Wallach[1]) hat kristallisierte Salze mit Chlor- und Bromwasserstoff beschrieben. Bemerkenswert ist, daß er auch ein kristallisiertes Bromid und Jodid erhalten hat, welche er als Additionsprodukte betrachtete. Die Bildung

[1]) Lieb. Ann. **225**, 297 [1884]; **246**, 280 [1888].

dieser Substanzen wird wahrscheinlich dieselbe Ursache haben, wie die der salzartigen Verbindungen. Eine Verbindung des Cineols mit sauerstoffhaltigen Säuren ist unseres Wissens nicht bekannt, es ist daher das phosphorsaure Salz von Interesse.

Phosphorsaures Cineol. Trockene kristallisierte Phosphorsäure wurde mit einem Überschuß von Cineol in einer Reibschale verrieben. Die gebildete gelatinöse Masse verwandelt sich auf Zusatz von Ligroin in ein weißes Pulver, das auf Ton gebracht und im Vakuum über Paraffin getrocknet wurde. Bei der Analyse wurde ein Verhältnis Phosphorsäure : Cineol = 1 : 1,14 gefunden; es ist daher wahrscheinlich, daß ursprünglich 2 Mol. Cineol mit 1 Mol. Phosphorsäure verbunden waren und ein Teil des Cineols durch Verflüchtigung verschwunden ist. Als der Versuch gemacht wurde, die Substanz im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz zu bringen, verflüssigte sich dieselbe unter Hinterbleiben von Phosphorsäure und Kohlenwasserstoffen.

0,2925 g Substanz: 0,5334 g CO_2, 0,2280 g H_2O. — 0,4479 g Substanz: 0,1814 g $P_2O_7Mg_2$.

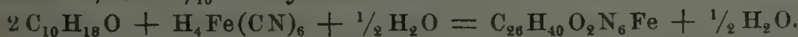


$C_{10}H_{18}O + H_3PO_4 = C_{10}H_{21}O_5P$.

Ber. C 47,62, H 8,33, H_3PO_4 38,89.
Gef. „ 49,73, „ 8,66, „ 35,76.

Ferrocyanhydrat des Cineols. Cineol verbindet sich sehr leicht schon mit einer wässerigen Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure. Zur Darstellung wurden 3,5 g Ferrocyanwasserstoffsäure in 20 ccm Wasser gelöst, 50 ccm 10 proz. Salzsäure nebst 15 g Cineol zugesetzt und geschüttelt. Das weiße Pulver wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure, Natronkalk und Paraffin getrocknet. Die Analyse gab Zahlen, die auf 1 Mol. Ferrocyanwasserstoff, 2 Mol. Cineol und $^1/_2$ Mol. Wasser stimmten. Bei längerem Verweilen im Vakuum würde dieser Rest Kristallwasser wahrscheinlich auch fortgegangen sein.

0,3159 g Substanz: 0,6766 g CO_2, 0,2212 g H_2O. — 0,3046 g Substanz: 45,2 ccm N (21°, 719 mm). — 0,4595 g Substanz: 0,0703 g F_2O_3. — 0,2712 g Substanz: 20,5 ccm $^1/_{10}$-n-Barytwasser.



$2\,C_{10}H_{18}O + H_4Fe(CN)_6 + {}^1/_2\,H_2O = C_{26}H_{40}O_2N_6Fe + {}^1/_2\,H_2O$.

Ber. C 58,54, H 7,69, N 15,76, Fe 10,51, $H_4Fe(CN)_6$ 40,53.
Gef. „ 58,41, „ 7,78, „ 16,03, „ 10,71, „ 40,82.

Zur Zersetzung der Verbindung gehört ziemlich viel Wasser.

Ferricyanhydrat des Cineols. Die Ferricyanwasserstoffsäure verbindet sich äußerst leicht mit dem Cineol. Zur Darstellung wurden 5 g Ferricyankalium in 15 g Wasser gelöst, 50 g 20 proz. Salzsäure nebst 10 g Cineol zugesetzt und geschüttelt. Setzt man die Salzsäure langsam zu, so scheidet sich die Substanz in gelben, flachen Prismen ab. Nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und dem Trocknen in beschriebener Weise wurde die Substanz analysiert und ergab ein Verhältnis 2 Cineol + 1 Säure + 3 H_2O.

In der Substanz war ein wenig Ferrocyanwasserstoff nachzuweisen, dementsprechend gab auch die alkalimetrische Titration etwas zu hohe Zahlen.

0,2862 g Substanz: 0,5714 g CO_2, 0,2017 g H_2O. — 0,2641 g Substanz: 36,7 ccm N (21°, 718 mm). — 0,3799 g Substanz: 0,0533 g Fe_2O_3. — 0,3388 g Substanz: 18,65 ccm $^1/_{10}$-n-Barytwasser.



$$2\,C_{10}H_{18}O + H_3Fe(CN)_6 + 3\,H_2O = C_{26}H_{39}O_2N_6Fe + 3\,H_2O.$$

Ber. C 54,07, H 7,80, N 14,56, Fe 9,71, $H_3Fe(CN)_6$ 37,26.
Gef. „ 54,45, „ 7,83, „ 14,99, „ 9,82, „ 39,45.

Ferricyanhydrat des Cineols und des Acetons. Die nach obiger Vorschrift dargestellte Cineolverbindung wurde wiederholt mit einer Lösung von Cineol in Aceton (1 : 10) verrieben und gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum zeigte die Substanz, in Übereinstimmung mit der Analyse, einen Acetongehalt.

0,3160 g Substanz: 0,6298 g CO_2, 0,2313 g H_2O. — 0,3230 g Substanz: 0,0411 g Fe_2O_3. — 0,2561 g Substanz: 12,7 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge.



$$2\,C_{10}H_{18}O + C_3H_6O + H_3Fe(CN)_6 + 3\,H_2O = C_{29}H_{45}O_3N_6Fe + 3\,H_2O.$$

Ber. C 54,80, H 8,03, Fe 8,82, $H_3Fe(CN)_6$ 33,86.
Gef. „ 54,36, „ 8,13, „ 8,91, „ 35,54.

Kobalticyanhydrat des Cineols. Das Kobalticyanreagens gibt mit Leichtigkeit eine in farblosen Nädelchen kristallisierende Verbindung, welche sich zur Darstellung der reinen Kobalticyanwasserstoffsäure vortrefflich eignet.

Epichlorhydrin gab keine Verbindungen, dagegen lieferte

Pinol mit Ferrocyanwasserstoff ein amorphes Produkt und mit Ferricyanwasserstoff Nadeln.

Klasse III. Alkohole.

a) Primäre Alkohole.

Mit Äthylalkohol wurden keine Verbindungen erhalten, wohl aber mit

Amylalkohol. Derselbe gibt mit dem Ferricyanreagens und viel Salzsäure Nadeln.

b) Sekundäre Alkohole.

Borneol gibt mit allen drei Säuren Verbindungen, wenn man die Benzollösung mit dem Reagens schüttelt. Die Ferricyanverbindung kristallisiert in Nadeln.

Kobalticyanhydrat des Borneols wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt und 8 Tage im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dabei ist offenbar etwas Borneol weggegangen, da ein Verhältnis Borneol : Kobalticyanwasserstoff = 1,81 : 1 gefunden wurde.

0,3164 g Substanz: 0,6635 g CO_2, 0,2086 g H_2O. — 0,3307 g Substanz: 52,6 ccm N (22°, 716 mm). — 0,2817 g Substanz: 0,0863 g $CoSO_4$.



$2\,C_{10}H_{18}O + H_3Co(CN)_6 = C_{26}H_{39}O_2N_6Co.$

Ber.	C 59,31,	H 7,41,	N 15,97,	Co 11,22.
Gef.	„ 57,19,	„ 7,33,	„ 17,03,	„ 11,66.

Menthol und Tetrahydrocarveol geben mit dem Ferricyanreagens und Salzsäure undeutlich kristallinische Pulver.

c) Tertiäre Alkohole.

Trimethylcarbinol gibt mit dem Ferrocyanreagens Nadeln, der isomere Isobutylalkohol dagegen nichts.

Amylenhydrat gibt ebenfalls mit dem Ferrocyanreagens sehr leicht Nadeln. Dies Verhalten wird man benutzen können, um tertiäre Alkohole zu kennzeichnen.

Klasse IV. Säuren.

Wir haben keine kristallisierenden Verbindungen von organischen Säuren mit Mineralsäuren beobachtet, indessen gehört offenbar hierher das Perbromid des Bromhydrats der Essigsäure von Steiner[1]).

Klasse V. Ester.

Mit dem Ferricyanreagens und Salzsäure geben Verbindungen: Essigester flache Prismen, Benzoesäureäthylester orangefarbige Nadeln, Oxalsäureäthylester rhombische Täfelchen, Valeriansäureisoamylester undeutlich kristallinisches Pulver.

Ferrocyanreagens gibt mit Essigsäure- und Benzoesäureester nichts, mit Oxalsäureäthylester entsteht dagegen mit großer Leichtigkeit eine in großen rhombischen Tafeln kristallisierende Verbindung.

Ferrocyanhydrat des Oxalsäureäthylesters. Das Salz wurde wie gewöhnlich dargestellt, mit 20proz. Salzsäure und Ligroin gewaschen und getrocknet.

0,2805 g Substanz: 0,4028 g CO_2, 0,1043 g H_2O. — 0,2474 g Substanz: 0,0544 g Fe_2O_3.



$C_6H_{10}O_4 + H_4Fe(CN)_6 = C_{12}H_{14}O_4N_6Fe.$

Ber.	C 39,78,	H 3,87,	Fe 15,47.
Gef.	„ 39,16,	„ 4,13,	„ 15,39.

Diese Substanz ist eine der schönsten und beständigsten der ganzen Gruppe.

Lactone geben auch Verbindungen, die aber nicht näher untersucht wurden.

Klasse VI. Aldehyde.

Önanthol gibt mit Ferrocyanreagens nichts, mit Ferricyanreagens ein kristallinisches Pulver.

---

[1]) Ber. 7, 184 [1874].

Benzaldehyd gibt mit Ferrocyanreagens eine amorphe Verbindung, mit Ferricyanreagens orangefarbige Nadeln, die leicht mißfarbig werden, mit Kobalticyanreagens dünne Prismen.

Kobalticyanhydrat des Benzaldehyds. Die Verbindung färbt sich beim Trocknen rot und gab bei der Analyse nur unscharfe Zahlen. Kobalticyanwasserstoff : Benzaldehyd = 1 : 1,64.

Zimtaldehyd gibt mit Ferrocyanwasserstoff rhombische Täfelchen, mit Ferricyanwasserstoff ein Kristallpulver. Wenn man 10 proz. Platinchloridchlorwasserstoffsäure mit Zimtaldehyd versetzt und bei 0° mit gasförmiger Salzsäure sättigt, so erhält man ein Chloroplatinat des Zimtaldehydes, welches in orangeroten Prismen kristallisiert. Die Verbindung wurde nicht analysiert, weil sie sehr leicht metallisches Platin abscheidet. Das von Dumas und Peligot[1]) dargestellte Nitrat des Zimtaldehydes ist wohl das am längsten bekannte Salz einer sauerstoffhaltigen Verbindung. Es erklärt sich die Leichtigkeit der Salzbildung durch den Umstand, daß die Partialvalenzen der doppelten Kohlenstoffbindung ihre Anziehungskraft auf das Sauerstoffatom übertragen, ein Verhalten, welches besonders deutlich beim Benzalaceton und beim Dimethylpyron an den Tag tritt.

Klasse VII. Ketone.

Die Klasse der Ketone ist durch die Leichtigkeit der Salzbildung ausgezeichnet. Von den untersuchten Ketonen gab nur das Benzophenon, wahrscheinlich wegen zu großer Negativität, keine Verbindung. Das Aceton verbindet sich, wie oben gezeigt wurde, mit Cineol und Ferricyanwasserstoff zu einer Art von Doppelsalz. Wenn wir daher bis jetzt nicht imstande waren, einfache Salze desselben zu isolieren, so liegt das vermutlich an der zu großen Löslichkeit.

a) Offene gesättigte Ketone.

Diäthylketon gibt mit Ferrocyanreagens rhombische Blätter, mit Ferricyanreagens ein Kristallpulver.

Dipropylketon gibt mit Ferrocyanreagens unregelmäßige Kristallblätter, mit Ferricyanreagens ein Öl.

Acetophenon gibt mit Ferrocyanreagens rhombische und sechsseitige Täfelchen, mit Ferricyanreagens eine amorphe Verbindung.

b) Monocyklische gesättigte Ketone.

1, 3-Methylcyklohexanon gibt mit Ferrocyanreagens ein aus kleinen Stäbchen bestehendes Kristallpulver, mit Ferricyanreagens schon mit wenig Salzsäure Nädelchen.

---

[1]) Lieb. Ann. **14**, 65.

Menthon gibt mit Ferrocyanreagens ein undeutlich kristallinisches Pulver, mit Ferricyanreagens kleine Nadeln.

Tetrahydrocarvon gibt mit Ferrocyanreagens lange Nádeln, mit Ferricyanreagens ein kristallinisches Pulver.

Suberon gibt mit Ferrocyanreagens kleine Prismen, mit Ferricyanreagens kleine Nädelchen.

c) Monocyklische gesättigte Diketone.

p-Diketohexamethylen, in Benzol gelöst, gibt mit dem Ferrocyanreagens nur Häute, dagegen mit Phosphorwolframsäure eine schöne Verbindung. Vermischt man die konzentrierten wässerigen Lösungen der beiden Substanzen, so erhält man einen Brei von langen Nadeln, die aus warmem Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, in gut ausgebildeten langen Tafeln auskristallisieren.

d) Dicyklische gesättigte Ketone.

Campher gibt nach Kekulé und Fleischer[1]) mit Jodwasserstoff ein kristallisierendes, durch Wasser leicht zersetzliches Salz von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O + HJ$, mit Salpetersäure nach Kachler[2]) ein öliges Salz, welches ebenfalls leicht durch Wasser zersetzt wird. Letzterer legt demselben die Formel $2\,C_{10}H_{16}O + N_2O_5$ bei, welche aber jedenfalls unrichtig und durch $C_{10}H_{16}O + HNO_3$ zu ersetzen ist. Ferner ist auch noch ein Bromid $C_{10}H_{16}O + 2\,Br$ bekannt.

Campher, in Ligroin gelöst, gibt mit Ferrocyanreagens amorphe Häute, ebenso mit Ferricyanreagens, dagegen mit Kobalticyanwasserstoff Nädelchen.

Kobalticyanhydrat des Camphers. Eine Lösung von Campher in Benzol wurde 2 Stunden mit dem Reagens geschüttelt, dann abgesaugt und mit 20 proz. Salzsäure und Benzol mehrmals gewaschen und getrocknet. Die Verbindung stellt so erhalten ein weißes, aus Nädelchen bestehendes Pulver dar.

0,2276 g Substanz: 0,4618 g CO_2, 0,1472 g H_2O. — 0,2694 g Substanz: 38,4 ccm N (21°, 718 mm). — 0,2791 g Substanz: 15,2 ccm $^1/_{10}$-n-Barytwasser.



$$2\,C_{10}H_{16}O + H_3Co(CN)_6 + 2\,H_2O = C_{26}H_{35}O_2N_6Co + 2\,H_2O.$$

Ber.	C 55,91,	H 6,99,	N 15,05,	$H_3Co(CN)_6$ 39,07.
Gef.	„ 55,34,	„ 7,19,	„ 15,38,	„ 39,58.

Fenchon gibt mit Ferrocyan- und Ferricyanreagens amorphe Verbindungen.

Caron gibt mit Ferrocyanreagens ein amorphes Pulver, mit Ferricyanreagens feine Nadeln.

e) Ungesättigte offene Ketone.

Mesityloxyd gibt mit dem Ferrocyanreagens ein kristallinisches Pulver, mit dem Ferricyanreagens amorphe Häute.

---

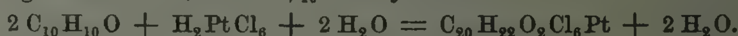
[1]) Ber. 6, 936 [1873]. — [2]) Lieb. Ann. 159, 283 [1871].

Phoron gibt mit dem Ferrocyanreagens ein kristallinisches Pulver.

Benzalaceton gibt mit dem Ferrocyanreagens und Benzol ein kristallinisches Pulver, das aus kleinen Täfelchen besteht, mit dem Ferricyanreagens amorphe Häute. Mit Salzsäure zerfließt es zu einem Öl und gibt ein Chloroplatinat.

Chloroplatinat des Benzalacetons. Zur Darstellung wurden 6 g einer 30 proz. Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure überschichtet mit einer Lösung von 2 g Benzalaceton in wenig Äther und bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt. Man erhält die Verbindung so als einen Brei von orangegelben, dünnen Prismen, die auf Ton einige Male mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

0,2286 g Substanz: 0,2697 g CO_2, 0,0806 g H_2O. — 0,1878 g Substanz (mit Kalk geglüht): 0,2176 g AgCl. — 0,1716 g Substanz: 0,0454 g Pt. — 0,1577 g Substanz: 4,25 ccm $^1/_{10}$-n-Barytwasser.



$$2\,C_{10}H_{10}O + H_2PtCl_6 + 2\,H_2O = C_{20}H_{22}O_2Cl_6Pt + 2\,H_2O.$$

Ber.	C 32,59,	H 3,53,	Cl 28,80,	Pt 26,37,	H_2PtCl_6 55,46.
Gef.	„ 32,18,	„ 3,92,	„ 28,66,	„ 26,46,	„ 55,12.

Dibenzalaceton gibt mit Salzsäure ein schon von Claisen und Ponder beschriebenes, rotes Chlorhydrat, welches von Wasser leicht zersetzt wird. Mit dem Ferricyanreagens gibt es, in Benzol gelöst, orangefarbene Häute, mit Phosphorwolframsäure und Salzsäure in Benzollösung ein zinnoberrotes, amorphes Pulver.

Ketochlorid des Dibenzalacetons,



$C_6H_5.CH:CH.CCl_2.CH:CH.C_6H_5$.

Da man bei den Ketonen annehmen könnte, daß bei der Bildung eines Salzes — z. B. des Chlorhydrates — eine chemische Bindung im Sinne der älteren Valenztheorie, also in diesem Falle eines Chlorhydrines, erfolgte, haben wir bei dem Dibenzalaceton Versuche zur Entscheidung dieser Frage angestellt.

Das salzsaure Dibenzalaceton ist intensiv rot gefärbt. Wenn es ein Chlorhydrin wäre, so müßte das entsprechende Dichlorid auch rot gefärbt sein. Da dieses aber farblos ist, folgt, daß das salzsaure Dibenzalaceton kein Chlorhydrin, sondern ein Sauerstoffsalz ist. Dies steht in bester Übereinstimmung mit der Beobachtung Thieles, daß Körper, welche wie das Dibenzalaceton gekreuzte Doppelbindungen besitzen, sich durch intensive Färbung auszeichnen.

Die Darstellung des Ketochlorids bot ungewöhnliche Schwierigkeiten wegen der Neigung zum Verharzen dar, welche die Substanz namentlich im rohen Zustande besitzt. Bringt man Dibenzalaceton in ätherischer Lösung mit Fünffachchlorphosphor zusammen, so bildet sich ein intentiv rotes Pulver, das wahrscheinlich aus einer Verbindung des Dibenzalacetons mit Chlorphosphor besteht und von letzterem nicht

weiter angegriffen wird. Dagegen gelingt die Ersetzung des Sauerstoffs durch Chlor, wenn man vom salzsauren Salz ausgeht.

5 g gepulvertes Dibenzalaceton wurden mit 25 g reinem Äther übergossen und bei 0° vollständig mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Das Keton verwandelt sich dabei in ein rotes, aus dem Chlorhydrat bestehendes Pulver. Nun wurden 5 g gepulverter Chlorphosphor zugegeben und unter Eiskühlung und Abschluß der Feuchtigkeit so lange geschüttelt, bis das rote Pulver sich beinahe gelöst hatte, was etwa eine Viertelstunde in Anspruch nahm. Man gießt jetzt von dem roten Pulver ab in 70 g mit Eis gekühlte 20proz. Salzsäure, in welcher der Äther sich vollständig löst. Nach kurzem Schütteln verwandelt sich das zuerst ausgeschiedene Öl in eine fast farblose, kristallinische Masse, die abgesaugt und mehrmals mit 20proz. Salzsäure gewaschen wurde. Zur Befreiung von anhaftendem Öl wurde die Substanz mit Eisessigchlorwasserstoff zerrieben, auf Ton gebracht und im Exsiccator kurze Zeit stehen gelassen. Zur vollständigen Reinigung wurde die Substanz in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther gelöst und das Lösungsmittel durch Überleiten eines trockenen Kohlensäurestromes zum größten Teil verjagt. Es hinterblieben so große glänzende Blätter, die bei Gegenwart von Salzsäure citronengelb sind, aber im Vakuum vollständig weiß werden. Die Substanz wurde analysiert.

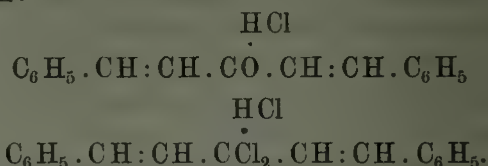
0,2130 g Substanz: 0,5471 g CO_2, 0,0974 g H_2O. — 0,2265 g Substanz (mit Kalk geglüht): 0,2247 g AgCl.

$C_{17}H_{14}Cl_2$.	Ber.	C 70,59,	H 4,84,	Cl 24,57.
	Gef.	„ 70,05,	„ 5,08,	„ 24,54.

Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 78°, die geschmolzene Substanz kristallisiert nicht wieder. An der Luft verharzt die Substanz, im Exsiccator hält sie sich dagegen ziemlich gut. Von Wasser und wässerigem Alkali wird sie in ätherischer Lösung nicht gleich zersetzt und kristallisiert aus dem Äther wieder aus. Dagegen reagiert sie augenblicklich mit einer Eisessiglösung von Kaliumacetat, und man kann auf diese Weise das Chlorid in Dibenzalaceton zurückführen. 1 g Substanz wurde mit einer gesättigten Lösung von Kaliumacetat in Eisessig übergossen und verrieben, bis Lösung eingetreten war. Die farblose Flüssigkeit scheidet hierbei Chlorkalium ab. Kocht man nun mindestens 5 Minuten, so färbt sich die Lösung mehr und mehr gelb und erstarrt beim Ausspritzen mit Wasser zu einem gelben Kristallbrei von Dibenzalaceton, welches durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten wurde. Schmelzpunkt 112,5°.

Das Chlorid reagiert mit allen möglichen Substanzen sehr energisch, wir konnten aber keine kristallisierten Verbindungen erhalten. Sehr merkwürdig ist die Gelbfärbung mit Salzsäure, welche auf der Bildung einer sehr unbeständigen Salzsäureverbindung beruht. Sollten etwa die beiden Chloratome hierbei die Rolle eines Sauerstoffatoms im Dibenzalaceton spielen? Es würden dann das rote Chlorhydrat des Di-

benzalacetons und das gelbe des Ketochlorids in folgender Beziehung zueinander stehen:



$$\begin{array}{c} \mathrm{HCl} \\ \mathrm{C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5} \\ \mathrm{HCl} \\ \mathrm{C_6H_5.CH:CH.CCl_2.CH:CH.C_6H_5.} \end{array}$$

Um weitere Schlüsse hieraus zu ziehen, fehlt es an experimentellem Material.

f) Ungesättigte monocyklische Ketone.

Carvenon gibt mit Ferrocyanreagens Häute, mit Ferricyanreagens Nädelchen.

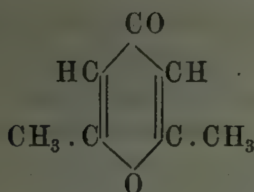
Inaktives Dihydrocarvon gibt mit Ferrocyanreagens ein aus Stäbchen bestehendes Kristallpulver, mit Ferricyanreagens amorphe Häute.

Carvon gibt ein aus Nadeln bestehendes Kristallpulver mit dem Ferrocyanreagens, mit dem Ferricyanreagens amorphe Häute.

g) Chinon löst sich in sirupdicker Phosphorsäure und wird durch Wasser daraus gefällt. Mit Phosphorwolframsäure gibt es ein hellgelbes Kristallpulver, wenn man die ganz konzentrierten Lösungen beider Substanzen in Eisessig zusammenbringt. Erwärmt man gelinde bis zur Lösung, so kristallisiert beim Erkalten das phosphorwolframsaure Chinon in sechsseitigen Täfelchen aus. Die Bildung von Salzen des Chinons ist insofern von besonderem Interesse, als die Entstehung von Sauerstoffsalzen zuerst bei solchen Farbstoffen beobachtet worden ist, welche eine chinoide Gruppe enthalten.

h) Dimethylpyron. Die von Collie und Tickle gemachten Beobachtungen können wir bestätigen und fügen nur noch folgendes hinzu. Dimethylpyron in wässeriger Lösung gibt mit dem Ferrocyanreagens ein schwer lösliches Kristallpulver, welches man ebenso erhält, wenn man eine Lösung von salzsaurem Dimethylpyron mit Ferrocyankalium versetzt. Es treten hier also die Erscheinungen einer doppelten Umsetzung auf. Fügt man eine Ferricyankaliumlösung zu einer konzentrierten Lösung des salzsauren Dimethylpyrons hinzu, so scheidet sich ein Kristallpulver aus, welches sich aus warmem Wasser umkristallisieren läßt und sich in gelben, dicken Prismen und sechsseitigen Tafeln daraus abscheidet. Mit Kobalticyanreagens wurden rhombische Täfelchen erhalten. Phosphorwolframsäure fällt aus der Lösung des Dimethylpyrons oder des salzsauren Salzes ein fast unlösliches weißes Pulver, welches sich aus sehr verdünnten Lösungen in Nädelchen abscheidet.

Nach den oben angeführten Tatsachen sollte man erwarten, daß das Dimethylpyron,



eine zweisäurige Basis ist. Dies ist nun wirklich auch der Fall. Das Chlorhydrat zerfließt beim Überleiten von trockener Salzsäure wie das Benzalaceton. Da das angewendete Chlorhydrat Kristallwasser enthielt, wurde das Öl im Vakuum über Kalk stehen gelassen, wobei es kristallisierte. Die Titration ergab Zahlen, die dem Dichlorid sehr nahe kommen. Dieser Versuch soll wiederholt werden. Collie und Tickle haben l. c. S. 713 ein Oxalsäuresalz von der Zusammensetzung $C_7H_8O_2 + C_2H_2O_4$ beschrieben, welches vielleicht diesem Dichlorhydrat entspricht. Ob die beständigeren Salze des Dimethylpyrons die Säure mittelst des Brücken- oder des Carbonylsauerstoffs binden, muß vorläufig dahingestellt bleiben; die Ansicht von Collie und Tickle, daß der Brückensauerstoff der wirksame ist, hat aber in Anbetracht der großen Basicität des Cineols die größere Wahrscheinlichkeit.

---

264. Mit Victor Villiger: Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs.

Zweite Mitteilung.

(München; Ber. 34, 3612 [1901].)

In der theoretischen Einleitung unserer ersten Mitteilung über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs befinden sich zwei irrtümliche Angaben, die wir berichtigen müssen.

Wir haben in dem Abschnitt „Salze der doppelten Kohlenstoffbindung" gesagt, „es schiene der Fall zu sein, daß die doppelte Bindung Säuren binden könne, wir wollten indessen keine weitergehenden Folgerungen aus unseren Beobachtungen ziehen, weil diese Verbindungen noch nicht analysiert seien". Es hat sich nun herausgestellt, daß diese Beobachtungen auf einem Irrtum beruhen. Ganz reines Amylen oder Menthen wirkt im ersten Moment auf das Ferricyanreagens nicht ein; die in kurzer Zeit auftretende Bildung von Häuten, welche den Irrtum hervorgerufen hat, ist stets von der Bildung von Ferrocyanwasserstoffsäure begleitet. Diese Verbindungen verdanken ihren Ursprung daher offenbar der Bildung von Oxydationsprodukten, welche dann imstande sind, Oxoniumsalze zu liefern. Die „Salze der doppelten Kohlenstoffbindung" sind daher vorderhand aus der Literatur zu streichen.

Wir machen übrigens die Fachgenossen, welche sich des Ferricyanreagens bedienen wollen, darauf aufmerksam, daß dasselbe ein sehr starkes Oxydationsmittel ist und daher nur mit Vorsicht angewendet werden darf. Eine mit viel starker Salzsäure versetzte Lösung von Ferricyankalium entwickelt schon nach kurzem Stehen Chlor und gibt nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Ferrichlorid Berlinerblau. Die Oxoniumsalze der Ferricyanwasserstoffsäure sind überhaupt kaum frei von Ferrocyanwasserstoff zu erhalten, wie wir es auch bei der Beschreibung der Ferricyanwasserstoffverbindung des Cineols bemerkt haben.

Ferner müssen wir die Angabe, daß zur Bildung des salzsauren Dimethylpyrons Zeit erforderlich ist, zurücknehmen, da wir diesen Umstand, den wir den Mitteilungen von Collie und Tickle[1]) entnommen haben, bei der Anstellung eigener Versuche nicht haben bestätigen können.

Diese Autoren sagen nämlich: „dimethylpyrone yields this additive product when allowed to evaporate with excess of hydrochloric acid.“ Wir haben uns aber überzeugt, daß zur Bildung des Salzes ein Überschuß von Salzsäure nicht notwendig ist, da beim Eintrocknen einer wässerigen Lösung, welche beide Substanzen im molekularen Verhältnis enthält, das Chlorhydrat ohne Beimengung von unverbundenem Dimethylpyron erhalten wird. Es verhielt sich diese Lösung genau ebenso wie eine Lösung von salzsaurem Dimethylpyron.

1. Versuch. Salzsaures Dimethylpyron wurde in 10 Tln. Wasser gelöst und im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk eingetrocknet. Ferner wurde Dimethylpyron mit 1 Mol. Salzsäure versetzt, mit Wasser auf dieselbe Verdünnung gebracht und neben der anderen Probe eingetrocknet. Nach 20 Stunden waren beide Proben vollständig trocken und ergaben bei der Titration denselben Salzsäuregehalt: das salzsaure Dimethylpyron 21,73 Proz., das Dimethylpyron 22,32 Proz. Das salzsaure Dimethylpyron enthält 1 Mol. Kristallwasser, welches im Vakuum entweicht; die gefundenen Zahlen liegen in der Mitte, da die Formel $C_7H_8O_2 + HCl$ 22,74 Proz., die Formel $C_7H_8O_2 + HCl + H_2O$ 20,45 Proz. Salzsäure erfordert[2]). Es ergibt sich hieraus zu gleicher Zeit, daß das salzsaure Dimethylpyron wenigstens in konzentrierter Lösung als solches enthalten ist, weil sonst beim Eintrocknen der wässerigen Lösung ein Teil der Salzsäure hätte entweichen müssen. Dies geht übrigens auch aus dem Verhalten einer Lösung des salzsauren Dimethylpyrons beim Ausschütteln mit Äther hervor. Das Lösungsmittel nimmt aus einer wässerigen Lösung des salzsauren Salzes Dimethylpyron auf, fügt man aber Salzsäure hinzu, so wird ein Punkt erreicht, wo die Base nicht mehr ausgeäthert werden kann.

---

[1]) Journ. chem. soc. 75, 711 [1899]. — [2]) Dimethylpyron ist im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig.

2. Versuch. 0,5 g Dimethylpyron wurden mit 10 Mol.-Gew. 20proz. Salzsäure versetzt und so lange mit Wasser verdünnt, bis gerade eine Spur Dimethylpyron von Äther aufgenommen wurde. Dies war der Fall, als das Flüssigkeitsvolumen 13 ccm betrug, entsprechend einem Salzsäuregehalt von 10 Proz. Andererseits wurden 0,5 g Dimethylpyron in 13 ccm Wasser gelöst und beide Flüssigkeiten fünfmal mit je 10 ccm Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet und in zwei gleich großen, tarierten Erlenmeyer-Kolben verdunstet. Die Kolben wurden schließlich kurze Zeit gleichmäßig auf 95° erwärmt. Die wässerige Lösung lieferte 0,11 g, die salzsaure Lösung dagegen 0,01 g, also nur den zehnten Teil Dimethylpyron.

Die kryoskopische Untersuchung des salzsauren Dimethylpyrons hat endlich ergeben, daß das Salz in verdünnter Lösung vollständig hydrolytisch zersetzt ist.

Angewandt: 19,61 g Wasser. — 0,2520 g Substanz: Gefrierpunktserniedrigung 0,448°. — 0,5511 g Substanz: Gefrierpunktserniedrigung 0,952°.

$C_7H_8O_2 + HCl$. Ber. M 160,5.
Gef. „ 53,1, 54,6.

Das salzsaure Dimethylpyron wird daher in verdünnter wässeriger Lösung vollständig hydrolysiert, existiert dagegen unzersetzt bei Gegenwart einer genügenden Menge von 10proz. Salzsäure. Es ist deshalb anzunehmen, daß eine konzentrierte wässerige Lösung des Salzes neben diesem auch freies Dimethylpyron und freie Salzsäure enthält.

Die Oxoniumtheorie.

Werner[1]) hat für das salzsaure Dimethylpyron die Formel



aufgestellt. Dieselbe scheint uns mit dem Verhalten dieser Verbindung nicht im Einklang zu stehen, da salzsaures Dimethylpyron, wie wir beobachtet haben, von Fünffachchlorphosphor und von Chloracetyl nicht angegriffen wird, was bei dem Vorhandensein einer phenolartigen Gruppe schwer zu erklären sein dürfte. Auch fällt diese Art der Erklärung für das Zustandekommen der Oxoniumsalze bei den meisten anderen Sauerstoffverbindungen fort.

Was die Natur der Oxoniumsalze im allgemeinen betrifft, so kann man entsprechend unseren Ausführungen in der ersten Mitteilung darüber in Zweifel bleiben, ob dieselben den Ammoniumsalzen entsprechen

[1]) Ber. 34, 3309 [1901].

oder Molekularverbindungen sind. Es ist also die Frage zu beantworten, ob beispielsweise im salzsauren Dimethylpyron die Ionen der Chlorwasserstoffsäure getrennt oder miteinander verbunden existieren. Da die kryoskopische Untersuchung dieser Substanz wegen des vollständigen Zerfalls in verdünnter Lösung keine Antwort gegeben hat, und uns vorderhand auch kein anderes Mittel für die Beantwortung zu Gebote zu stehen scheint, haben wir folgende Überlegung angestellt.

Die heutige Theorie nimmt an, daß im Salmiak das Wasserstoff- und das Chloratom der Salzsäure getrennt voneinander an zwei verschiedenen Valenzen des Stickstoffs befindlich sind, und stützt sich dabei einerseits auf die Existenz der quaternären Ammoniumverbindungen und andererseits auf das physikalische Verhalten der Lösung des Salmiaks, welches ganz dem des Chlorkaliums gleicht.

Wenn man nun durch geeignete Substitution der Wasserstoffatome im Ammoniak die Basicität desselben soweit herabdrückt, daß die beiden als Stützen der Ammoniumtheorie angeführten Eigenschaften nicht mehr vorhanden sind, kann man dann der Analogie nach auch noch annehmen, daß die Salzsäure in den Salzen einer solchen schwachen Base in Ionen gespalten ist oder nicht? Von der Entscheidung dieser Frage wird es abhängen, ob man die Oxoniumsalze als Analoga der Ammoniumsalze oder als Molekularverbindungen aufzufassen hat, wie sich folgendermaßen zeigen läßt.

Man denke sich alle möglichen Amine nach abnehmender Basicität geordnet, und nehme z. B. das Ammoniak als Anfangs-, die Nitrile als Endpunkt der Reihe, so wird der Harnstoff, welcher leicht hydrolytisch dissoziierbare Salze bildet, deren Lösungen Tropäolinpapier rot färben, zwischen diesen beiden Polen stehen. Im folgenden wird gezeigt werden, daß die Nitrile in bezug auf die Fähigkeit, Salze zu bilden, die größte Ähnlichkeit mit denjenigen Sauerstoffverbindungen besitzen, welche die geringsten basischen Eigenschaften aufweisen, wie z. B. primäre Alkohole und höhere Ätherarten, während der Harnstoff im salzsauren Salz sich nur ganz wenig basischer verhält als das Dimethylpyron. Ordnet man daher die Sauerstoffverbindungen ihrer Basicität nach ebenso an wie die Stickstoffverbindungen, so wird man eine Reihe erhalten, die von dem Endpunkt ab der Stickstoffreihe parallel läuft, aber vorher, etwa in der Höhe des Harnstoffs, abbricht.



Wenn man daher für den unteren Teil der Stickstoffreihe ohne experimentelle Beweise nur auf Grund der Analogie zwei getrennte Ammoniumvalenzen annimmt, so kann man dies mit demselben Recht auch für die Sauerstoffreihe tun.

Die basischen Eigenschaften der Nitrile.

Von den Nitrilen sind Verbindungen mit Zinntetrachlorid und ähnlichen Chloriden bekannt, aber keine salzartigen Verbindungen mit Säuren. Die Produkte, welche man durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren erhalten hat, sind wohl mit Recht als Amid- oder Imidchloride aufgefaßt worden.

Henke[1]) hat zwar eine Reihe von Verbindungen des Gold- und Platinchlorids mit Nitrilen beschrieben, aber nur Metallbestimmungen gemacht, so daß man bei der Oberflächlichkeit seiner Angaben nicht wissen kann, ob die von ihm erhaltenen braungelben Pulver wirklich Nitrilverbindungen oder nur die anorganischen Chloride gewesen sind. Namentlich gilt dies von den von ihm dargestellten Verbindungen der Platinchloridchlorwasserstoffsäure, die er, wie es damals üblich war, als Platinchlorid formulierte. In der folgenden Tabelle sind die analytischen Befunde Henkes mit der Zusammensetzung zweier Hydrate der Platinchloridchlorwasserstoffsäure zusammengestellt.

	Pt Gef.		
Propionitrilverbindung nach Henke	43,92	43,60	Platingehalt von $PtCl_6H_2 + 2\,H_2O$
Benzonitrilverbindung	37,04	37,52	Platingehalt von $PtCl_6H_2 + 6\,H_2O$

Es ist demnach wohl anzunehmen, daß Henke nur diese Säure unter den Händen gehabt hat. Vom Goldchlorid gibt der Verfasser die Art der Darstellung nicht an, und man kann daher nicht wissen, ob er Goldchlorid oder die Goldchloridchlorwasserstoffsäure angewendet hat. Die Henkeschen Gold- und Platinverbindungen der Nitrile sind demnach aus der Literatur zu streichen.

Die Nitrile zeigen ihren basischen Charakter schon durch ihr Verhalten gegen Salzsäure. Benzonitril löst sich in starker Salzsäure und wird durch Wasser unverändert daraus gefällt, genau entsprechend dem Verhalten sauerstoffhaltiger Verbindungen, z. B. des Äthers. Dagegen geben sie schön kristallisierende Salze mit Ferrocyan-, Ferricyan- und Kobalticyanwasserstoff, welche den entsprechenden Salzen der Alkohole, Äther, Aldehyde und Ketone zum Verwechseln ähnlich sehen und sich auch gegen Wasser ganz gleich verhalten.

Die in der folgenden Übersicht beschriebenen Verbindungen der Nitrile wurden auf folgende Weise erhalten:

Konzentrierte, wässerige, mit wenig verdünnter Salzsäure versetzte Lösung von Ferrocyanwasserstoff wurde mit dem Nitril geschüttelt.

Eine konzentrierte Lösung von Ferricyankalium oder Kobalticyankalium wurde mit viel starker Salzsäure versetzt, von dem ausgeschiedenen Chlorkalium durch Glaswolle abfiltriert und zu dem Filtrat so

[1]) Lieb. Ann. 106, 280 [1858].

lange tropfenweise Nitril zugegeben, bis sich die ausgeschiedenen Kristalle beim Umschütteln nicht mehr lösten.

Übersicht über die salzartigen Verbindungen der Nitrile.

	Ferrocyan-wasserstoff	Ferricyan-wasserstoff	Kobalticyan-wasserstoff
Propionitril	—	verfilzte, flache Nadeln	verfilzte Nadeln
norm. Butyronitril	Kristallblätter und Nadeln	lange Nadeln	Nadeln
Valeronitril	Große Kristallblätter	lange Blätter	Nadeln
Capronitril	Nädelchen	Nadeln und Stäbchen	Nadeln und rechteckige Stäbchen
Benzylcyanid	—	Nadeln und Stäbchen	Nadeln
Benzonitril	Häute	langgestreckte Täfelchen	Nadeln

Das Acetonitril gibt vermutlich wegen zu großer Löslichkeit der Salze ebenso wie Äthylalkohol auf dem gewöhnlichen Wege keine Kristalle.

Zur Analyse wurde die Kobalticyanwasserstoffverbindung des Benzonitrils dargestellt: 3 g Kaliumkobalticyanid wurden in 20 g Wasser gelöst, mit 35 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 g Benzonitril versetzt und eine Viertelstunde lang geschüttelt. Die durch Absaugen und mehrmaliges Waschen mit Ligroin und starker Salzsäure (2 Vol. konzentrierter Salzsäure : 1 Vol. Wasser) gereinigte Verbindung stellte nach dem Trocknen im Vakuum bei Gegenwart von Schwefelsäure, Natronkalk und Paraffin ein weißes, chlorfreies Kristallpulver dar.

0,2336 g Substanz: 0,4658 g CO_2, 0,0807 g H_2O. — 0,2470 g Substanz: 54,9 ccm N (16°, 716 mm). — 0,2804 g Substanz: 0,0951 g $CoSO_4$.



$$2\,C_7H_5N + H_3Co(CN)_6 + H_2O = C_{20}H_{13}N_8Co + H_2O.$$

Ber. C 54,30, H 3,39, N 25,34, Co 13,35.
Gef. „ 54,38, „ 3,84, „ 24,42, „ 12,91.

Zusammenfassung der Resultate.

In dem letzten Kapitel haben wir den Beweis geliefert, daß die schwächsten Aminbasen sich in bezug auf Salzbildung in nichts von den Sauerstoffverbindungen unterscheiden, und daß man daher berechtigt ist, letztere als schwache Basen zu bezeichnen. Der Einwand, daß die verschiedenartigsten Substanzen zu Molekularverbindungen zusammentreten können, wie es z. B. beim Kristallwasser, Kristallalkohol,

Kristallchloroform der Fall ist, scheint uns gegenüber der Gesamtheit der Erscheinungen und der Übereinstimmung der salzartigen Verbindungen der Sauerstoff- und der Stickstoffreihe nicht stichhaltig zu sein. Wenn z. B. nur Verbindungen von Ferrocyanwasserstoffsäure mit einzelnen Sauerstoffverbindungen bekannt wären, so würden auch wir geneigt sein, dieselben als Molekular- oder Kristallverbindungen anzusprechen. Da die Art der Salzbildung und die Zahl der zusammentretenden Moleküle bei den Sauerstoffverbindungen und den schwachen Stickstoffbasen aber eine ganz übereinstimmende ist, scheint uns die Annahme, daß die Salzbildung in beiden Gruppen dieselbe Ursache hat, vollständig berechtigt zu sein.

Schließlich bemerken wir auf verschiedene Anfragen, daß wir mit der weiteren Untersuchung des Gegenstandes beschäftigt, im übrigen aber durchaus nicht gewillt sind, dieses Arbeitsgebiet für uns zu reservieren. Bei der unendlichen Ausdehnung desselben kann es uns nur willkommen sein, wenn auch Andere auf demselben tätig sind, und namentlich würde es uns freuen, wenn wir sehen würden, daß die Theorie der Lösungen und der Leitfähigkeit einigen Nutzen aus unseren Arbeiten ziehen könnte.

---

266. Mit Victor Villiger: Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs.

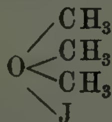
Dritte Mitteilung.

(München; Ber. 35, 1201 [1902].)

Erstes Kapitel.

Über die Vierwertigkeit des Sauerstoffs.

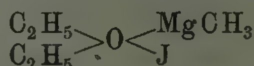
In den beiden ersten Mitteilungen über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs in organischen Verbindungen haben wir uns auch mit der Frage beschäftigt, ob man aus der Basicität des Sauerstoffs auf seine Vierwertigkeit schließen kann. Das Resultat unserer Betrachtungen ist ein zweifelhaftes geblieben, da es uns nicht gelungen war, einen Körper von dem Typus:



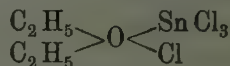
darzustellen, der drei Valenzen des Sauerstoffs mit Kohlenstoff verbunden enthält und der demnach für die Theorie des Oxoniums dieselbe Rolle spielen würde, wie das Tetramethylammoniumchlorid für die des Ammoniums. Bei weiterer Überlegung kamen wir nun auf den Gedanken,

daß unser Mißerfolg vielleicht dem Umstand zuzuschreiben sei, daß der Grad der Positivität der Gruppe $O(CH_3)_3$ nicht ausreicht, um eine Trennung des Jods vom Methyl zu bewirken und andererseits die Wiedervereinigung derselben zu verhindern. Die Sauerstoffverbindungen könnten sich dem Jodmethyl gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur so verhalten, wie Trimethylamin gegenüber dem Jodmethyl bei der Zersetzungstemperatur des Tetramethylammoniumjodids. Es schien uns möglich, die Aufgabe zu lösen, wenn man an Stelle des Methyls im Jodmethyl eine Gruppe setzt, welche einerseits mehr Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt als das Methyl und andererseits sich leicht vom Jod trennt.

Man wird daher unter den Metallverbindungen nach einem geeigneten Repräsentanten dieser Körperklasse zu suchen haben, und in der Tat bietet sich ein solcher in Grignards Ätherverbindung des Methylmagnesiumjodids dar. Grignard hat vor kurzem in einer ausgezeichneten Arbeit gezeigt, daß man durch Einwirkung von Jodalkyl auf Magnesium organische Magnesiumverbindungen, die sich wie Zinkäthyl verhalten, ebenso leicht darstellen kann wie Natriumalkoholat. Er erhielt dabei eine Verbindung des Methylmagnesiumjodids mit Äther, welche letzteren so fest gebunden enthält, daß tagelanges Erhitzen auf 150° im Vakuum notwendig ist, um denselben vollständig zu entfernen. Die 5 Tage bei 10 bis 12 mm Druck zuerst auf 50°, dann auf 80° erwärmte harzartige Masse zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $CH_3 . Mg . J + {}^2/_3 (C_2H_5)_2O$. Da der Körper nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte, steht nichts im Wege, ihm in unverändertem Zustande die Formel $CH_3 . Mg . J + (C_2H_5)_2O$ beizulegen. Grignard hat dem Äther in seiner Verbindung die Rolle von Kristalläther zugeschrieben, die außerordentliche Beständigkeit spricht aber vielmehr dafür, daß hier eine chemische Verbindung des vierwertigen Sauerstoffs von folgender Formel vorliegt:

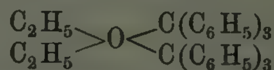


Diese Substanz entspricht ganz den additionellen Verbindungen des Äthers mit negativen Metallchloriden, z. B. mit Zinnchlorid:



und den Verbindungen tertiärer Basen mit Metallchloriden.

Die amphotere Natur des Sauerstoffs macht sich übrigens auch bei derartigen Additionen geltend, da in der von Gomberg entdeckten Verbindung des Äthers mit Triphenylmethyl,



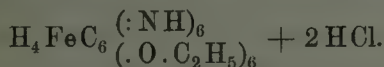
der Sauerstoff mehr einen negativen Charakter zu tragen scheint.

Zweites Kapitel.

Salzartige Verbindungen des Ferrocyanwasserstoffs mit den einfachsten organischen Sauerstoffverbindungen.

Verhalten der Ferrocyanwasserstoffsäure zu Äthyl- und Methylalkohol.

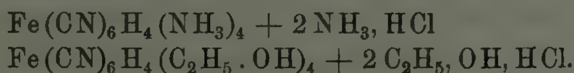
Nach einer schon im Jahre 1854 gemachten Beobachtung von H. L. Buff[1]) entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Ferrocyanwasserstoff eine schön kristallisierte Substanz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{42}N_6O_6FeCl_2$. Während Buff dieselbe für eine additionelle Verbindung von Ferrocyanäthyl, Chloräthyl und Wasser hielt, betrachtete sie Freund[2]), der die analytischen Resultate Buffs bestätigte, als das salzsaure Salz eines Imidoäthers:



$$H_4FeC_6\begin{matrix}(:NH)_6\\(.O.C_2H_5)_6\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Er stützte sich dabei auf die Beobachtung, daß der Körper beim Aufbewahren neben Schwefelsäure und Ätzkali in einigen Tagen in reine Ferrocyanwasserstoffsäure verwandelt wird.

Die Annahme Freunds ist nicht sehr wahrscheinlich, da alle von Pinner untersuchten Imidoäther mit größter Leichtigkeit in stickstofffreie Säureester übergehen und man demnach erwarten müßte, daß der Buffsche Körper bei der Behandlung mit Säuren die Verbindung $H_4Fe(COOC_2H_5)_6$ geben würde, was selbstverständlich nicht der Fall ist. Dagegen erklärt sich sowohl die Zusammensetzung als auch der Zerfall der Substanz auf das einfachste, wenn man sie als ein Doppelsalz von Ferrocyanwasserstoff und Salzsäure als Säuren, mit Alkohol als Base betrachtet, da ein analoges Ammoniumsalz schon von Bunsen dargestellt worden ist:

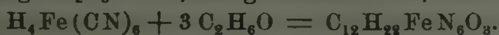


$$Fe(CN)_6H_4(NH_3)_4 + 2\,NH_3, HCl$$
$$Fe(CN)_6H_4(C_2H_5.OH)_4 + 2\,C_2H_5, OH, HCl.$$

Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich daraus, daß Ferrocyanwasserstoff mit Alkohol direkt eine salzartige Verbindung gibt.

Eine Lösung von Ferrocyanwasserstoff in Alkohol wurde in einem Schälchen bei gewöhnlichem Druck über Chlorcalcium verdunsten gelassen (Schwefelsäure wirkt zu energisch). Es hinterblieb ein Öl, welches zu großen, durchsichtigen Tafeln erstarrte, die auf 1 Mol. Ferrocyanwasserstoff 3 Mol. Äthylalkohol enthalten.

0,2550 g Substanz: 0,3770 g CO_2, 0,1486 g H_2O. — 0,2855 g Substanz: 0,0632 g Fe_2O_3. — 0,2453 g Substanz: 50,9 ccm N (12°, 720 mm).



$H_4Fe(CN)_6 + 3\,C_2H_6O = C_{12}H_{22}FeN_6O_3$.

Ber. C 40,68, H 6,21, Fe 15,82, N 23,73.
Gef. „ 40,32, „ 6,47, „ 15,50, „ 23,37.

---

[1]) Lieb. Ann. **91**, 253 [1854]. — [2]) Ber. **21**, 931 [1888].

Die Kristalle sind sehr unbeständig und zerfallen an der Luft zu einem weißen Pulver. Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, daß das zuerst gebildete Öl die normale Verbindung mit 4 Mol. Alkohol darstellt, welche durch Verlust von Alkohol in ein saures Salz von größerem Kristallisationsvermögen übergeht, da auch unter den Verbindungen mit stickstoffhaltigen Basen die sauren Salze leichter kristallisieren als die neutralen.

Da die Ferrocyanwasserstoffsäure sich demnach dem Alkohol und dem Ammoniak gegenüber ganz gleich verhält, so besteht kein Bedenken, die *Buff*sche Verbindung als eine Art von Doppelsalz von ferrocyanwasserstoffsaurem Alkohol und von salzsaurem Alkohol zu betrachten. Die Existenz einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_2H_5 . OH, HCl$ ist daher hierdurch ebensogut bewiesen, wie die Existenz des Bleitetrachlorids durch die Darstellung der Doppelsalze desselben.

Was die Konstitution der Verbindung betrifft, welche *Freund* durch Zusatz von Äther zu der alkoholischen Lösung der *Buff*schen Substanz erhalten hat, und die an der Luft sehr schnell unter Hinterlassung von Ferrocyanwasserstoffsäure verwittert, so unterliegt es keinem Zweifel, daß sie entweder die Ferrocyanwasserstoffverbindung des Äthers oder eine gemischte Verbindung von Äther und Alkohol gewesen ist.

Freund hat ferner noch die dem *Buff*schen Doppelsalz entsprechenden Verbindungen des Methyl-, Propyl- und Amylalkohols dargestellt. Nach unseren Beobachtungen erhält man die *Methylalkoholverbindung des Ferrocyanwasserstoffs* in schönen, glänzenden, leicht verwitternden Nadeln, wenn man die konzentrierte Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure in Methylalkohol über Chlorcalcium verdunsten läßt.

Im Anschluß hieran sei bemerkt, daß v. *Than*[1]) durch Behandlung einer alkoholischen Platincyanwasserstofflösung mit Chlorwasserstoff morgenrote Kristalle erhalten hat, die er als Platincyanäthyl mit Kristallwasser betrachtete, während *Freund*[2]) diese Verbindung als einen Imidoäther auffaßt. Der v. *Than*sche Körper ist offenbar nichts anderes als die salzartige Verbindung der Platincyanwasserstoffsäure mit Äthylalkohol, welche den gewöhnlichen Salzen dieser Säure entspricht:



$$Pt(CN)_4 H_2 + 2 C_2H_5 . OH.$$

Beim Überleiten von Ammoniak entsteht nach *Freund* glatt das Ammoniumsalz der Säure. Beim Stehen über Schwefelsäure entweicht der Alkohol nach v. *Than* größtenteils, und es bleibt ein Gemenge der Säure mit der ursprünglichen Substanz zurück. Es ergibt sich hieraus, daß die Alkoholverbindung der Platincyanwasserstoffsäure beständiger ist als die der Ferrocyanwasserstoffsäure, und daß es sich wahrscheinlich empfiehlt, erstere Säure anzuwenden, wenn es sich darum handelt, eine möglichst beständige, kristallisierende Verbindung eines sauerstoffhaltigen, organischen Körpers darzustellen. Dieselbe wird voraussichtlich in diesem

[1]) Lieb. Ann. **107**, 315 [1858]. — [2]) Ber. **21**, 937 [1888].

Kapitel der Chemie ähnliche Dienste leisten, wie die Anwendung der Platinchloridchlorwasserstoffsäure bei der Untersuchung stickstoffhaltiger Basen.

Verhalten des Ferrocyanwasserstoffs gegen Äthyläther.

In der ersten Mitteilung über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs[1]) haben wir angegeben, daß die in gewöhnlicher Weise durch Fällen mit Äther erhaltene Ferrocyanwasserstoffsäure eine Verbindung dieser Säure mit Äther ist. K. C. Browning[2]) hat die Priorität dieser Beobachtung reklamiert, aber ohne jede Berechtigung, da dieselbe zuerst von Étard und Bémont[3]) gemacht ist. Diese Autoren geben an, daß die frisch gefällte Ferrocyanwasserstoffsäure eine Verbindung mit 2 Mol. Äther ist, und daß trockene Ferrocyanwasserstoffsäure ebenfalls 2 Mol. Äther aufnimmt. Browning hat lediglich letzteres bestätigt. Wir haben selbstverständlich beim Niederschreiben der Abhandlung diese Veröffentlichungen nicht gekannt. Übrigens sind die Angaben dieser Autoren nicht ganz korrekt. Trockene Ferrocyanwasserstoffsäure nimmt nach unseren Versuchen etwa 2,7 Mol. Äther auf, und der aus wässeriger Lösung gefällte Niederschlag enthält noch Wasser. Dies geht daraus hervor, daß das anscheinend ganz trockene Pulver im Vakuum zu einem Brei zerfließt, der schließlich unter Hinterlassung von reiner Ferrocyanwasserstoffsäure eintrocknet. Die Analyse derselben ergab:

Ber. Fe 25,93. Gef. Fe 25,84.

Wenn Herr Browning ferner angibt, er habe in seiner Abhandlung nicht besonders darauf hingewiesen, daß das Sauerstoffatom des Äthers in der Verbindung mit Ferrocyanwasserstoffsäure als vierwertig fungiert, weil es durch die Arbeiten von Brühl, sowie von Collie und Tickle genügend festgestellt wäre, daß der Sauerstoff in derartigen Verbindungen vierwertig sei, so beweist er damit nur, daß er die Tragweite seiner Beobachtung nicht erkannt hat.

Buff hat sein chlorhaltiges Doppelsalz in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Der so erhaltenen chlorfreien Substanz legte er die Formel $Fe(CN)_6(C_2H_5)_4 + 6\,H_2O$ bei. Dieselbe hinterläßt nach Freund (l. c.) beim Trocknen reine Ferrocyanwasserstoffsäure und ist demnach, den Analysen von Buff entsprechend, wahrscheinlich als eine Alkohol-Ätherverbindung aufzufassen.

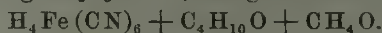
Diese Vermutung gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, daß wir durch Fällung einer methylalkoholischen Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Äther eine Äther-Methylalkoholverbindung erhielten.

1 g Ferrocyanwasserstoff wurde in 5 g Methylalkohol gelöst und mit reinem Äther gefällt. Die ausgeschiedenen schönen, rhombischen Blätter wurden unter Ausschluß der Feuchtigkeit mit Äther gewaschen

[1]) Ber. **34**, 2688 [1901]. — [2]) Ber. **35**, 93 [1902]. — [3]) Compt. rend. **99**, 972 [1884].

und 12 Stunden über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse stimmte, wahrscheinlich wegen der leichten Zersetzlichkeit der Substanz, nicht genau auf eine bestimmte Formel, indessen läßt sich doch aus den Zahlen für Wasserstoff und Eisen mit Sicherheit schließen, daß in der Verbindung neben Äther auch Methylalkohol vorhanden war, und zwar in dem Verhältnis 1 : 1 : 1.

0,2527 g Substanz: 0,3897 g CO_2, 0,1310 g H_2O. — 0,2173 g Substanz: 0,0536 g Fe_2O_3. — 0,1884 g Substanz: 43,8 ccm N (9,5°, 715 mm).



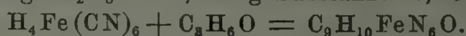
$H_4Fe(CN)_6 + C_4H_{10}O + CH_4O$.

Ber. C 40,99, H 5,59, Fe 17,39, N 26,09.
Gef. „ 42,06, „ 5,76, „ 17,27, „ 26,28.

Verbindung der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Aceton.

Ferrocyanwasserstoff löst sich nicht in Aceton. Zur Darstellung einer Verbindung wurde Aceton zu einer methylalkoholischen Lösung der Säure hinzugefügt und das ausgeschiedene Öl so lange mit neuen Mengen Aceton verrieben, bis es in ein trockenes Pulver verwandelt war. Die Verbindung bestand aus Blättchen und wurde nach 12 stündigem Stehen über Schwefelsäure analysiert. Das Molekularverhältnis war 1 : 1.

0,2100 g Substanz: 0,2985 g CO_2, 0,0686 g H_2O. — 0,2106 g Substanz: 0,0609 g Fe_2O_3. — 0,2261 g Substanz: 60,2 ccm N (7°, 725 mm).



$H_4Fe(CN)_6 + C_3H_6O = C_9H_{10}FeN_6O$.

Ber. C 39,42, H 3,65, Fe 20,44, N 30,66.
Gef. „ 38,77, „ 3,63, „ 20,24, „ 30,84.

Reindarstellung komplexer Säuren.

In der ersten Mitteilung haben wir schon darauf hingewiesen, daß man die Bildung von Oxoniumsalzen nach Drechsels Vorgang zweckmäßig zur Isolierung komplexer Säuren benutzen kann. Im folgenden sollen noch einige nähere Angaben darüber gemacht werden.

Man stellt zunächst die Cineolverbindung durch Schütteln der mit Salzsäure in genügendem Maße angesäuerten Lösung eines Salzes dar, wäscht dieselbe mit 20 proz. Salzsäure zur Entfernung von Chlorkalium oder Chlornatrium, trocknet im Vakuum über Natronkalk, bis sich kein Chlor mehr nachweisen läßt, übergießt die Verbindung mit Wasser und entfernt das abgeschiedene Cineol entweder durch Ausäthern oder, wenn dies nicht zulässig ist, durch Destillation im Vakuum bei 30 bis 40°. Die wässerige Lösung der Säure wird dann im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Kristallisation eingetrocknet. So wurden Kobalticyanwasserstoff, Nitroprussidwasserstoff und Platincyanwasserstoff dargestellt.

Drittes Kapitel.

Verbindungen von Phenolen mit sauerstoffhaltigen organischen Substanzen.

Starke und schwache stickstoffhaltige Basen verbinden sich mit Phenolen zu meistens gut charakterisierten Verbindungen. Dieselbe

Eigenschaft zeigen die sauerstoffhaltigen Substanzen. Da man den Phenolverbindungen der Basen bisher im allgemeinen wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat, wollen wir zunächst einige bekannte Beispiele anführen und noch eigene Beobachtungen hinzufügen.

Aus Beilsteins Handbuch haben wir folgende Beispiele zusammengestellt:

	Phenol	β-Naph ol	o-Kresol	Resorcin	Brenz-catechin	Hydrochinon	Pyrogallol	Phloroglucin
Ammoniak	—	—	—	1 : 1	—	—	1 : 1	—
Hydrazin	—	—	—	—	—	1 : 1	—	—
Diäthylendiamin	1 : 1	—	—	—	—	1 : 1	—	—
Hexamethylentetramin . . .	1 : 3	—	—	1 : 1	1 : 2	1 : 1	1 : 2	1 : 1
Harnstoff	1 : 2	—	—	—	—	—	—	—
Anilin	1 : 1	1 : 1	—	—	—	2 : 1	2 : 1	—
p-Toluidin	1 : 1	1 : 1	—	—	—	2 : 1	—	—
α-Naphtylamin	1 : 1	—	—	—	—	—	—	—
Antipyrin[1])	—	—	1 : 1	1 : 1	2 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 1

In dieser Tabelle bedeutet die erste Zahl die Anzahl der Moleküle der Base, die zweite die des Phenols. Es ergibt sich aus der Betrachtung derselben, daß sich alle Verbindungen ihrer Zusammensetzung nach als Ammoniumsalze formulieren lassen. Als einzige Ausnahme von dieser Regel könnten im ersten Augenblick die Verbindungen des Hexamethylentetramins erscheinen. Bedenkt man aber, daß diese Base nach Moschatos und Tollens[2]) ein Dinitrat liefert, während sie sich im allgemeinen als eine einsäurige Base verhält, so hat es kein Bedenken anzunehmen, daß sie sich auch mit 2 Mol. Brenzcatechin und Pyrogallol vereinigen kann. Was die Verbindung mit 3 Mol. Phenol betrifft, so kann das Zustandekommen derselben dadurch erklärt werden, daß gerade schwache Basen am meisten Neigung zeigen, sich mit Phenolen zu vereinigen, und daß die Base daher dem Phenol gegenüber als dreisäurig auftritt. Aber selbst wenn man eines von den Phenolmolekülen als Kristallphenol absondern wollte, wird es doch wahrscheinlich bleiben, daß die Verbindungen der Phenole mit den Basen in fester Form als Ammoniumsalze aufzufassen sind.

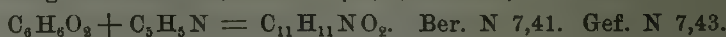
Den angeführten Beispielen fügen wir noch einige neue hinzu, welche ebenfalls die Regel bestätigen. Wir wählten als Basen Pyridin und Chinolin, weil dieselben auch in anderer Hinsicht viele Ähnlichkeit mit den Sauerstoffbasen zeigen.

---

[1]) Die Verbindungen der Salicylsäure mit Antipyrin und ähnlichen Substanzen gehören wahrscheinlich auch in diese Klasse. — [2]) Lieb. Ann. 272, 271 [1893].

Verbindung von Pyridin mit Hydrochinon. Man erhält diese Verbindung in langen Blättern, wenn man eine heiße Lösung von Hydrochinon in überschüssigem Pyridin langsam erkalten läßt. Zur Befreiung von anhaftender Base wurden die Kristalle auf Ton abgesaugt und im Vakuum über Chlorcalcium und Paraffin getrocknet. Die Analyse ergab das Molekularverhältnis 1 : 1.

0,4965 g Substanz: 32,5 ccm N (11,5°, 724 mm).


$C_6H_6O_2 + C_5H_5N = C_{11}H_{11}NO_2$. Ber. N 7,41. Gef. N 7,43.

Die Verbindung schmilzt bei 81 bis 83°, in heißem Wasser löst sie sich leicht auf und kommt beim Abkühlen als Öl heraus, welches alsbald in Nadeln erstarrt. Ebenso ist sie in Alkohol und Äther leicht löslich; bei der Behandlung mit Chloroform oder Benzol werden die Kristalle matt, offenbar infolge von Zersetzung in Pyridin und Hydrochinon.

Verbindung von Chinolin mit Hydrochinon. Dieselbe wurde durch Kristallisation von Hydrochinon aus überschüssigem, heißem Chinolin dargestellt und wie die vorhergehende behandelt. Die Analyse zeigte, daß die Substanz auf 1 Mol. Hydrochinon 2 Mol. Chinolin enthält.

0,5515 g Substanz: 36,6 ccm N (11°, 722 mm).


$C_6H_6O_2 + 2\,C_9H_7N = C_{24}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 7,61. Gef. N 7,53.

Der Körper kristallisiert in flachen Prismen vom Schmelzpunkt 98 bis 99°; von Chloroform und Benzol wird er leicht in seine Bestandteile zerlegt, aus Alkohol kann er umkristallisiert werden.

Verbindung von Chinolin mit Pyrogallol. Darstellung und Reinigung geschah wie bei den vorhergehenden Substanzen.

Die Analyse ergab das Verhältnis: 1 Pyrogallol : 3 Chinolin.

0,6481 g Substanz: 47,4 ccm N (11,5°, 724 mm).


$C_6H_6O_3 + 3\,C_9H_7N = C_{33}H_{27}N_3O_3$. Ber. N 8,19. Gef. N 8,30.

Die Verbindung bildet flache Prismen und schmilzt bei 56 bis 57°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform; beim Übergießen mit wenig Benzol werden die Kristalle infolge von Zersetzung matt.

Verbindungen der Phenole mit sauerstoffhaltigen Substanzen.

Von derartigen Verbindungen haben wir in der Literatur nur eine Verbindung von Aceton mit Hydrochinon im Verhältnis 1 : 1 und eine Reihe von Campherverbindungen aufgefunden, deren Zusammensetzung uns nicht mit Sicherheit festgestellt erscheint, da sie zum großen Teil nur in Form von Ölen erhalten worden sind.

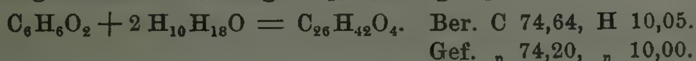
Wir haben nun gefunden, daß sich gerade diejenigen sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche besondere Neigung zeigen, sich mit Säuren zu verbinden, auch leicht Phenole addieren, und zwar in einem Verhältnis, welches den Phenolaten der Basen entspricht.

In der folgenden Tabelle sind diese Verhältnisse zusammengestellt, die erste Zahl bedeutet die Anzahl der Moleküle der sauerstoffhaltigen Substanz, die zweite diejenige der Phenolmoleküle.

	Resorcin	Hydrochinon	Pyrogallol
Cineol	2 : 1	—	1 : 1
Oxalester	—	1 : 1	—
Zimtaldehyd	—	2 : 1	—
Dimethylpyron	—	1 : 1	—
Amylenhydrat	—	1 : 1	—
Trimethylcarbinol	—	1 : 1	—
Campher [1])	1:1 und 2:1	—	—

Verbindung von Cineol mit Resorcin. Trocken und gut kristallisiert erhält man die Verbindung beim Umkristallisieren von 1 Tl. Resorcin aus 10 Tln. Cineol. Nach dem Absaugen auf Ton wurde die Substanz zur Entfernung von anhaftendem Cineol im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Die Analyse der noch unverwitterten Verbindung führte zu dem Verhältnis: 2 Cineol : 1 Resorcin.

0,2625 g Substanz: 0,7142 g CO_2, 0,2363 g H_2O.

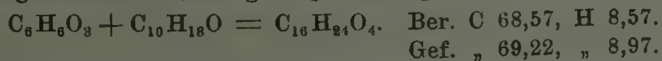


$C_6H_6O_2 + 2\,H_{10}H_{18}O = C_{26}H_{42}O_4$. Ber. C 74,64, H 10,05.
Gef. „ 74,20, „ 10,00.

Der Körper kristallisiert in langen, glänzenden, rhombischen Blättern, die unscharf bei 80 bis 85° schmelzen und sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln auflösen. In Wasser ist er schwer löslich, schmilzt auf siedendem Wasser und kristallisiert beim Abkühlen wieder. Bei längerem Verweilen im Vakuum über Schwefelsäure werden die Kristalle matt und zerfallen schließlich zu einem Pulver von reinem Resorcin.

Verbindung von Cineol mit Pyrogallol wurde dargestellt durch Auflösen von 2 g Pyrogallol in 10 g trockenem, heißem Cineol. Beim Erkalten der Lösung kommt die Substanz in flächenreichen Prismen heraus, welche durch Absaugen auf Ton und 8tägiges Trocknen im Vakuum über Paraffin gereinigt wurden. Die Analyse ergab etwas mehr als 1 Mol. Cineol auf 1 Mol. Pyrogallol; offenbar war etwas von einer cineolreicheren Verbindung beigemischt.

0,3562 g Substanz: 0,9041 g CO_2, 0,2875 g H_2O.



$C_6H_6O_3 + C_{10}H_{18}O = C_{16}H_{24}O_4$. Ber. C 68,57, H 8,57.
Gef. „ 69,22, „ 8,97.

Die Verbindung hat keinen scharfen Schmelzpunkt; sie löst sich in Alkohol und Äther leicht auf, von Benzol und Chloroform wird sie unter Hinterlassung von Pyrogallol zerlegt.

[1]) Léger, Bull. soc. chim. [3] 4, 725 [1890].

Verbindung von Oxalester mit Hydrochinon wurde analog der vorhergehenden Verbindung aus 10 g Oxalsäureäthylester und 1 g Hydrochinon dargestellt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbrennung zeigte, daß gleiche Moleküle sich verbunden hatten.

0,2808 g Substanz: 0,5725 g CO_2, 0,1573 g H_2O.

$C_6H_6O_2 + C_6H_{10}O_4 = C_{12}H_{16}O_6$. Ber. C 56,25, H 6,25.
Gef. „ 55,60, „ 6,22.

Große Blätter ohne scharfen Schmelzpunkt. Das Verhalten gegen Lösungsmittel gleicht vollständig dem der vorhergehenden Verbindung. Bei längerem Verweilen im Vakuum über Schwefelsäure verwittern die Kristalle unter Verlust von Oxalester.

Verbindung von Zimtaldehyd und Hydrochinon. Aus 1 Tl. Hydrochinon und 5 Tln. Zimtaldehyd dargestellt, bildet die Verbindung schwach gelbliche, spießige Kristalle, welche bei 53 bis 55° schmelzen. Zur Analyse wurden dieselben durch Waschen mit Ligroin von überschüssigem Aldehyd befreit und im Vakuum getrocknet. Das Molekularverhältnis ist: 2 Zimtaldehyd : 1 Hydrochinon.

0,2627 g Substanz: 0,7411 g CO_2, 0,1396 g H_2O.

$C_6H_6O_2 + 2\,C_9H_8O = C_{24}H_{22}O_4$. Ber. C 77,01, H 5,88.
Gef. „ 76,94, „ 5,90.

Gegen Lösungsmittel verhält sich die Substanz den vorhergehenden analog.

Verbindung von Dimethylpyron und Hydrochinon. Löst man 1 g Hydrochinon und 3 g Dimethylpyron in 5 ccm warmem Wasser, so kristallisiert beim Erkalten die Verbindung in Prismen heraus. Die Reinigung erfolgt durch zweimaliges Umkristallisieren aus wenig warmem Wasser und längeres Trocknen über Schwefelsäure. Die Substanz verwittert hierbei unter Kristallwasserverlust. Nach 6 Tagen ergab die Analyse die Zusammensetzung: 1 Dimethylpyron : 1 Hydrochinon.

0,2559 g Substanz: 0,6249 g CO_2, 0,1399 g H_2O.

$C_6H_6O_2 + C_7H_8O_2 = C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66,67, H 5,98.
Gef. „ 66,60, „ 6,07.

Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 107 bis 109°; in Wasser und in Alkohol ist sie leicht löslich, schwerer in Äther und Benzol; durch Chloroform wird sie momentan unter Zurücklassung von Hydrochinon zerlegt.

Amylenhydrat und Hydrochinon verbinden sich zu einer aus flachen Nadeln bestehenden Kristallmasse, welche auf Ton abgesaugt und über Chlorcalcium bei Luftdruck getrocknet wurde. Die Kristalle verwittern hierbei, indem sie einen Teil des Amylenhydrats verlieren.

Nach 5 Tagen wurde das Molekularverhältnis 1 : 1 gefunden.

0,2316 g Substanz: 0,5613 g CO_2, 0,1885 g H_2O.

$C_6H_6O_2 + C_5H_{12}O = C_{11}H_{18}O_3$. Ber. C 66,67, H 9,09.
Gef. „ 66,10, „ 9,04.

Die Verbindung ist ziemlich unbeständig; sie sintert im Schmelzpunktröhrchen zwischen 90 und 100° zusammen; bei höherer Temperatur destilliert Amylenhydrat ab, und es bleibt reines Hydrochinon zurück. Die Verbindung aus Trimethylcarbinol und Hydrochinon gleicht vollständig der vorhergehenden. Das Molekularverhältnis wurde nach 8tägigem Liegen der Substanz über Chlorcalcium bei Luftdruck zu 1 : 1 gefunden.

0,2807 g Substanz: 0,6685 g CO_2, 0,2186 g H_2O.

$C_6H_6O_2 + C_4H_{10}O = C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65,22, H 8,70.
Gef. „ 64,95, „ 8,65.

Viertes Kapitel.

Verbindungen von Oxalsäure mit sauerstoffhaltigen Substanzen.

Die Oxalsäure besitzt, wie schon Collie und Tickle beim Dimethylpyron gefunden haben, in hervorragendem Maße die Eigenschaft, gut kristallisierende Oxoniumsalze zu liefern. Wir haben noch einige derartige Verbindungen dargestellt.

Oxalsaurer Zimtaldehyd wird erhalten durch Auflösen von wasserfreier Oxalsäure in überschüssigem Zimtaldehyd bei circa 50°, Filtrieren der Lösung durch Glaswolle und Kristallisierenlassen. Man erhält die Substanz so in rundlichen, tetraederähnlichen Kristallen vom Schmelzpunkt 60 bis 62°, welche auf Ton abgesaugt und über Natronkalk und Paraffin getrocknet wurden. Die Analyse zeigte, daß 1 Mol. Oxalsäure sich mit 2 Mol. Zimtaldehyd verbunden hatte.

0,2914 g Substanz: 0,7214 g CO_2, 0,1319 g H_2O. — 0,2009 g Substanz: 10,95 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge.

$C_2H_2O_4 + 2\,C_9H_8O = C_{20}H_{18}O_6$. Ber. C 67,80, H 5,08, Oxalsäure 25,42.
Gef. „ 67,52, „ 5,03, „ 24,53.

Die Verbindung wird von Wasser augenblicklich unter Abscheidung von Zimtaldehyd zersetzt, beim Behandeln mit Chloroform oder Benzol bleibt reine Oxalsäure zurück.

Oxalsaures Cineol wurde dargestellt durch Auflösen von wasserfreier Oxalsäure in überschüssigem Cineol bei 50°. In der Kälte erstarrt die Flüssigkeit zu einer opalisierenden Masse, die aus salmiakähnlichen Kristallen besteht. Durch Absaugen auf Ton und 24stündiges Trocknen im Exsiccator über Natronkalk und Paraffin wurde das überschüssige Cineol entfernt. Die Analyse ergab das Molekularverhältnis: 2 Cineol : 1 Oxalsäure.

0,2561 g Substanz: 0,6153 g CO_2, 0,2182 g H_2O. — 0,1897 g Substanz: 9,6 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge.

$C_2H_2O_4 + 2\,C_{10}H_{18}O = C_{22}H_{38}O_6$. Ber. C 66,33, H 9,55, Oxalsäure 22,61.
Gef. „ 65,52, „ 9,47, „ 22,77.

Die Verbindung ist sehr labil; sie zersetzt sich schon gegen 50° in ihre Bestandteile; im Vakuum über Schwefelsäure verliert sie in wenigen Tagen das gesamte Cineol. Gegen Lösungsmittel zeigt sie das gleiche Verhalten wie oxalsaurer Zimtaldehyd.

Zum Schluß bemerken wir, daß die Phosphorsäure- und Arsensäureverbindungen, welche Klages[1]) und Raikow[2]) beschrieben haben, ihrem ganzen Verhalten nach auch in die Klasse der Oxoniumsalze gehören.

---

[1]) Ber. 31, 1298 [1898]; 32, 1549 [1899]. — [2]) Chem.-Zeit. 1900, 367; 1901, 1134.

XV.

DIBENZALACETON UND TRIPHENYL-METHAN.

81. W. Hemilian: Synthese des Triphenylmethans und des Methylphenyl-diphenylmethans.

(Straßburg; Ber. 7, 1203 [1874].)

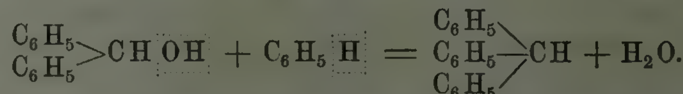
Bei der Einwirkung wasserentziehender Substanzen auf ein Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einigen anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen treten, wie es zuerst Baeyer beobachtete, die Elemente des Wassers zugleich aus beiden angewandten Ingredientien aus, während die resultierenden Reste sich zu einem komplizierteren Molekül vereinigen. So wird, nach Baeyer, an den Aldehyden der Fettreihe bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf ein Gemisch derselben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ein Sauerstoffatom durch zwei einwertige, aromatische Reste ersetzt. Andererseits tauschen aromatische, hydroxylhaltige Körper bei dieser Reaktion ihre OH-Gruppe gegen einen Benzolrest aus. So liefern aromatische Säuren, nach Merz, mit P_2O_5 und Kohlenwasserstoffen erwärmt, Ketone, während aus Benzylalkohol, Benzol und H_2SO_4, nach Victor Meyer, Diphenylmethan entsteht. Bei allen diesen Synthesen enthält der resultierende Körper stets zwei an ein C-Atom gebundene aromatische Reste. Nach diesen Tatsachen lag die Frage nahe, ob eine an ein schon zwei Benzolreste haltendes C-Atom gebundene OH-Gruppe durch Wasserentziehung in Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem H-Atom derselben Wasser bilden und durch den resultierenden Rest ersetzt werden kann. In der Hoffnung, bei diesen Bedingungen zur Synthese von Verbindungen mit dreien, an ein C-Atom gebundenen, aromatischen Resten zu gelangen, untersuchte schon im vorigen Winter im hiesigen Universitätslaboratorium Herr Dr. Schranck die Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf ein Gemisch von Benzhydrol und Benzol und erhielt dabei einen kristallinischen, bei 92° schmelzenden Körper. An dem genaueren Studium dieses Körpers wurde Herr Schranck durch einen frühzeitigen, plötzlichen Tod verhindert. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Baeyer unternahm ich die Fortsetzung dieser Arbeit und bin bis jetzt zu Resultaten gelangt, die der Gesellschaft mitzuteilen ich mir hiermit erlaube.

Übergießt man P_2O_5 mit einer Lösung von Benzhydrol in reinem Benzol, so erwärmt sich die Masse bedeutend und färbt sich dunkelbraun. Kocht man das Produkt einige Stunden am Rückflußkühler, so

erhält man bei darauf folgender Destillation einen kristallinischen, bei 92° schmelzenden Kohlenwasserstoff; jedoch ist, wegen der zu niedrigen Temperatur, die Reaktion unvollständig und die Ausbeute gering. Am zweckmäßigsten verfährt man bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffes auf folgende Weise: Das Gemisch von P_2O_5, Benzol und Benzhydrol wird in zugeschmolzenen Röhren 4 Stunden auf 130 bis 140° erwärmt. Nach dem Erkalten wird der dunkelbraune, mit großen, schön ausgebildeten Kristallen durchsetzte Röhreninhalt durch Waschen mit Wasser von der Phosphorsäure befreit und der in Wasser unlösliche Rückstand aus einer Retorte über freiem Feuer destilliert. Hierbei geht zuerst Benzol über, worauf die Temperatur schnell über 360° steigt und in der Vorlage sich ein hellgelbes Öl sammelt, welches nach einiger Zeit, oder beim Umrühren mit einem Glasstabe sofort, zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Zur Entfernung einer geringen Menge eines, hauptsächlich zu Ende der Destillation übergehenden, öligen Körpers werden die Kristalle mit kaltem Weingeist gewaschen und aus kochendem Alkohol umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man leicht eine reichliche Ausbeute (circa 50 Proz. des angewandten Benzhydrols) an Kohlenwasserstoff in schön ausgebildeten, glänzenden, luftbeständigen, dünnen Blättchen, die bei 92° schmelzen, unzersetzt bei ungefähr 360° sieden, in Äther, Benzol und heißem Alkohol leicht, in Eisessig und kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Aus einer heiß gesättigten Lösung in reinem Benzol kristallisiert der Kohlenwasserstoff in großen, durchsichtigen, harten Kristallen, die an der Luft sehr schnell unter Benzolverlust verwittern und dann leicht zu einem feinen, weißen Pulver zerfallen. Die Analysen des aus Alkohol umkristallisierten Körpers gaben auf die Formel $C_{19}H_{16}$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_{19}	93,44	93,50	93,37
H_{16}	6,56	6,83	6,71

Aus den erwähnten Eigenschaften sowie aus dem Studium der Derivate ergibt sich, daß der Kohlenwasserstoff mit dem von Kekulé[1]) aus Benzaldehydchlorür und Quecksilberdiphenyl dargestellten Triphenylmethan $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH$ identisch ist. Seine Bildung aus Benzhydrol und Benzol vollzieht sich nach der Gleichung:



$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH\,OH + C_6H_5\,H = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH + H_2O.$$

Da die beschriebene Synthese mich in den Besitz einer größeren Quantität von Triphenylmethan setzte, so untersuchte ich das Verhalten desselben zu verschiedenen Reagentien.

[1]) Ber. 5, 906.

Das Verhalten des Triphenylmethans zu H_2SO_4 ist schon von Kekulé beschrieben. Die dabei sich bildende, sehr leicht in Wasser lösliche Sulfosäure liefert ein leicht lösliches Baryumsalz, das durch Alkohol aus der wässerigen Lösung vollständig gefällt wird und lufttrocken die Zusammensetzung $[CH(C_6H_4SO_3)_3]_2Ba_3 + 8H_2O$ hat (gefunden 29,51 Proz. Ba und 9,64 Proz H_2O, berechnet 29,93 Proz. Ba und 9,49 Proz. H_2O). Beim Schmelzen der freien Sulfosäure mit KOH färbt sich die Masse vorübergehend dunkelrot, wird dann hellgelb und liefert, in Wasser gelöst und mit H_2SO_4 angesäuert, viel SO_2 und einen in KHO und in Äther leicht löslichen, in feinen, farblosen Nadeln kristallisierenden, phenolartigen Körper, welcher an der Luft sich schnell rot färbt und teilweise verharzt. Beständiger ist die aus dem Phenol durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid dargestellte, in dünnen, farblosen Blättchen kristallisierende, bei 180° schmelzende Acetylverbindung.

Rauchende Salpetersäure löst Triphenylmethan leicht schon in der Kälte und aus der dunkelgelben Lösung fällt Wasser ein zähes, gelbes Öl. Behandelt man dasselbe mit wenig Chloroform, so löst sich ein beigemengter, harziger Körper, während die Nitroverbindung in Form eines hellgelben Pulvers ungelöst bleibt. Letzteres ist in Alkohol und Äther sehr schwer, in kochendem Aceton und Benzol dagegen leicht löslich und setzt sich beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung in kleinen, gelben, schuppigen Kristallen ab. Die Kristalle schmelzen bei 203° zu einer braunen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen auf Platinblech ohne Verpuffung verbrennt. Eine Verbrennung gab für die Formel $(C_6H_4NO_2)_3CH$ gut stimmende Zahlen.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Triphenylmethan zu Brom. Setzt man zu einer Lösung von 1 Mol. Triphenylmethan in Schwefelkohlenstoff 2 At. Brom, so verschwindet letzteres unter stetiger Entwickelung von HBr. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt ein braunes Öl, welches beim Behandeln mit Wasser zu einer festen Masse erstarrt. Um eine geringe Menge eines braunen, schmierigen Körpers zu beseitigen, behandelt man das Produkt mit Petroleumäther, welcher einen farblosen, festen Körper ungelöst läßt. Der neue Körper löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol und kristallisiert bei langsamem Verdampfen der Lösungsmittel in prachtvoll glänzenden, harten, sechsseitigen Platten. Er ist bromfrei, schmilzt konstant bei 157° und destilliert ohne Zersetzung bei einer über 360° gehenden Temperatur. Wendet man auf 1 Mol. Triphenylmethan mehr als 2 At. Brom an, so erhält man nur wenig des kristallinischen, bromfreien Körpers, dagegen viel einer braunen, zähen Schmiere, die unter keinen Bedingungen kristallisiert und beim Erhitzen sich unter stürmischer HBr-Entwickelung zersetzt. Viel leichter läßt sich der neue kristallinische Körper in größeren Mengen darstellen, wenn man Triphenylmethan mit Chromsäure oxydiert. Kocht man dasselbe mit dem Fittigschen Oxydationsgemisch, so nimmt die Flüssigkeit eine grüne Farbe an, während die

oben schwimmende, ölige Schicht des geschmolzenen Triphenylmethans allmählich kristallinisch wird. Ist alle ölige Flüssigkeit beim Kochen verschwunden, so ist die Oxydation beendigt, wozu bei 20 g Triphenylmethan etwa 20 Stunden erforderlich sind. Die erhaltene kristallinische Masse wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Nach einmaligem Umkristallisieren sind die Kristalle vollkommen farblos und rein und in allem mit den durch Bromeinwirkung erhaltenen identisch. Die Analysen des neuen Körpers zeigten, daß er sich vom Triphenylmethan durch 1 At. O unterscheidet und also die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O$ hat.

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C_{19}[1]	87,69	87,56	87,66	87,17
H_{16}	6,15	6,24	6,25	6,28
O	6,16	—	—	—

Die Entstehungsart und Reaktionen des Körpers setzen es außer Zweifel, daß derselbe der dem Triphenylmethan entsprechende Alkohol, das Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3 \equiv COH$, ist.

Die charakteristischen, bei 157° schmelzenden Kristalle des Triphenylcarbinols hatte Hr. Dr. Hintze die Güte zu messen und teilte mir darüber folgendes mit:

Kristallsystem: monoklinisch.

Achsenverhältnisse: Klinodiagonale (a) zu Orthodiagonale (b) zu Vertikale (c) $a:b:c = 0,75188:1:0,62971$.

Achsenschiefe (ac) $= 119^0 41' 50''$.

Beobachtete Flächen: $p = \infty P = (a:b:\infty c)$.
$o = P = (a':b:c)$.
$c = 0P = (\infty a:\infty b:c)$.
$x = -3P\infty = (a:\infty b:3c)$.
$y = -2P\infty = (a:\infty b:2c)$.

Die chemischen Eigenschaften des Triphenylcarbinols sind sehr eigentümlich. Zunächst fällt seine große Beständigkeit auf. Es läßt sich sowohl allein, als auch mit Natronkalk unverändert destillieren; Alkalien, verdünnte Mineralsäuren und Natriumamalgam wirken auf dasselbe gar nicht ein. Konzentrierte Schwefelsäure löst es leicht, sich gelb färbend, schon in der Kälte; aus der Lösung fällt Wasser den unveränderten Körper vollständig heraus. Br und HNO_3 geben schwer zu reinigende, nicht näher untersuchte Substitutionsprodukte. Das Nitroderivat löst sich nicht in Alkalien. Chloracetyl entwickelt mit

---

[1]) Präparate I und II sind durch Oxydation, III durch Br-Einwirkung erhalten.

dem Körper viel HCl und nach Verdampfen seines Überschusses hinterbleibt eine strahlig kristallinische Masse, die jedoch schon an feuchter Luft fortwährend Essigsäure entwickelt, wobei sich Triphenylcarbinol zurückbildet. Auch mit Benzoylchlorür und Essigsäureanhydrid wurden nur sehr unbeständige Ester erhalten, die durch Alkohol und Wasser sich sofort zersetzten. Unterwirft man das Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid auf Triphenylcarbinol der Destillation, so zersetzt es sich unter teilweiser Verkohlung, während in der Vorlage ein Gemisch von Essigsäure und reinem Triphenylmethan, welches durch den Schmelzpunkt und die charakteristische Benzolverbindung identifiziert wurde, sich ansammelt. — Beim Kochen einer Lösung von Triphenylcarbinol in wasserfreiem Toluol mit metallischem Natrium findet Wasserstoffentwickelung statt und es bildet sich eine unlösliche, pulverige Natriumverbindung, die sehr hygroskopisch ist und mit Wasser sofort in NaOH und Triphenylcarbinol zerfällt. Erhitzt man die Natriumverbindung auf Platinblech, so tritt Verkohlung ein und es hinterbleibt nach dem Glühen Na_2CO_3. — PCl_5 wirkt auf trockenes Triphenylcarbinol sehr energisch ein. Bringt man beide Körper zusammen, so erwärmt und verflüssigt sich das Gemisch, es entweicht HCl und es destilliert freiwillig $POCl_3$. Das in der Retorte zurückbleibende Chlorür erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig kristallinischen Masse, die mit kaltem Wasser langsam, mit kochendem sofort sich in HCl und Triphenylcarbinol zersetzt. Zur Entfernung des überschüssigen PCl_5 wurde die Retorte im Ölbade auf 150° erwärmt und ein trockener Luftstrom durchgeleitet. Doch schon bei dieser Temperatur zersetzte sich ein Teil des Chlorürs unter HCl-Abspaltung und der zurückgebliebene, phosphorfreie Körper, aus wasserfreiem Benzol umkristallisiert, schmolz unkonstant zwischen 105 und 115° und ergab bei einer Chlorbestimmung nur 9,5 Proz. Cl, während die Formel $(C_6H_5)_3CCl$ 12,74 Cl erfordert.

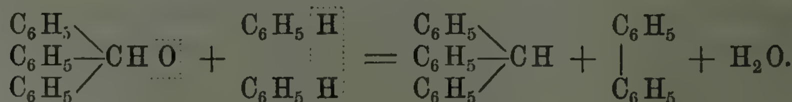
Gießt man nach dem Abdestillieren des $POCl_3$ das zurückbleibende, geschmolzene Chlorür in absoluten Alkohol und erwärmt die alkoholische Lösung zum Kochen, so fällt Wasser aus der erkalteten Flüssigkeit den entstandenen Äthyläther des Triphenylcarbinols in der Form eines farblosen Öles, welches nach längerem Stehen vollständig erstarrt. Der so erhaltene Äthyläther ist in Äther, Benzol und heißem Alkohol leicht löslich und kristallisiert aus letzterem in kleinen, undeutlichen Kristallen, die sich schon durch ihr Aussehen vom Triphenylcarbinol scharf unterscheiden, bei 78° schmelzen und beim vorsichtigen Erwärmen in einem Luftstrome unzersetzt destillieren. Bei einer Analyse wurde 87,71 Proz. C und 6,74 Proz. H gefunden. Die Formel $(C_6H_5)_3C—OC_2H_5$ verlangt 87,5 Proz. C und 6,74 Proz. H. — Erwärmt man das Triphenylmethanchlorür im Ölbade, so tritt bei ungefähr 200° eine Zersetzung ein: die Masse bräunt sich und es entweicht HCl. Destilliert man den Rückstand auf freiem Feuer, so geht bei einer 360° übersteigenden Temperatur ein fast farbloses Öl über, welches in der Vorlage sehr bald zu

einer harten, spröden Kristallmasse erstarrt. Der so erhaltene neue Körper ist chlorfrei, ziemlich schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol und kochendem Eisessig, aus welchem letzteren er beim Erkalten in prachtvoll seideglänzenden, feinen, verfilzten Nadeln kristallisiert. Die Kristalle schmelzen konstant bei 138° und destillieren ohne Zersetzung bei einer sehr hohen Temperatur. Die Analysen des Körpers gaben auf die Formel $C_{19}H_{14}$ gut stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_{19}	94,22	94,51	94,37
H_{14}	5,78	5,96	5,89

und die Entstehungsweise des Kohlenwasserstoffs macht es sehr wahrscheinlich, daß ihm die Formel $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C$ und die Bezeichnung Diphenylphenylenmethan zukommt.

Versuche, die OH-Gruppe im Triphenylcarbinol durch C_6H_5 zu ersetzen und so zu Tetraphenylmethan zu gelangen, haben bis jetzt noch nicht zu dem erwünschten Resultate geführt. Erwärmt man in einer Röhre eine Lösung von Triphenylcarbinol in reinem Benzol mit P_2O_5, so zeigt nach dem Erkalten der dunkelbraune Röhreninhalt, nach Verjagung des überschüssigen Benzols, sehr deutlich den charakteristischen Geruch des Diphenyls. Destilliert man die von Phosphorsäure durch Wasser befreite Masse, so erhält man ein Gemisch von kristallinischen Kohlenwasserstoffen, welches zwischen 70 und 90° schmilzt und durch mehrmaliges Kristallisieren aus Alkohol sich in zwei Teile trennen läßt, von welchen der eine, größere, reines Triphenylmethan mit dem Schmelzpunkt 92° ist, während der andere bei 72 bis 73° schmilzt und alle wohlbekannten Eigenschaften des Diphenyls besitzt. Die Wasserentziehung aus den Ingredientien vollzieht sich folglich nach der Gleichung:

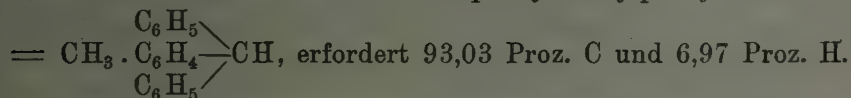


$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!>\! CHO + \begin{matrix} C_6H_5\,H \\ \\ C_6H_5\,H \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!>\! CH + \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

Erwärmt man eine Lösung des Triphenylmethanchlorürs in Benzol zum Kochen und trägt ein Stückchen Zink ein, so tritt eine heftige HCl-Entwickelung ein. Bei der Destillation der entstandenen braunen Flüssigkeit erhält man aber nur Benzol und den oben beschriebenen, kristallinischen, bei 138° schmelzenden Kohlenwasserstoff, während in der Retorte ziemlich viel Kohle zurückbleibt.

Beim Erwärmen einer Lösung von Benzhydrol in reinem Toluol mit P_2O_5 verläuft die Reaktion ganz, wie es oben bei Triphenylmethan

beschrieben ist, und zwar in diesem Falle schon bei mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler. Hierbei entsteht eine nahezu theoretische Menge eines sehr hoch siedenden, flüssigen Kohlenwasserstoffes, welcher selbst nach langem Stehen und auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. Der neue Kohlenwasserstoff wurde durch mehrmaliges Destillieren gereinigt und so in der Form einer farblosen, schwach, aber eigentümlich riechenden Flüssigkeit erhalten. Nach einmaligem Destillieren enthielt die hellgelbe Mittelfraktion 92,11 Proz. C und 7,29 Proz. H. Nochmals rektifiziert war sie farblos und enthielt 92,72 Proz. C und 7,23 Proz. H. Die Formel des Diphenylmethylphenylmethans, $C_{20}H_{18}$



$= CH_3 . C_6H_4 - CH(C_6H_5)_2$, erfordert 93,03 Proz. C und 6,97 Proz. H.

Der neue Kohlenwasserstoff reagiert mit H_2SO_4, HNO_3 und Br ganz analog wie das Triphenylmethan, jedoch sind die dabei entstehenden Derivate schwer zu reinigen und konnten bis jetzt noch nicht in reinem Zustande isoliert werden. Bei der Oxydation mit Chromsäure bildet er eine wohlcharakterisierte Säure. Kocht man den Kohlenwasserstoff einige Zeit mit dem Fittigschen Oxydationsgemisch, so wird er unter Grünfärbung der Lösung fest, und die gebildete harzige Masse löst sich leicht in KOH. Die Reindarstellung der neuen Säure gelang mir erst nach vielen fruchtlosen Versuchen und zwar auf folgende Weise. Das rohe Oxydationsprodukt wird mit einem großen Überschusse von Barytwasser ausgekocht und aus den filtrierten heißen Lösungen der Barytüberschuß mit CO_2 ausgefällt. Beim langsamen Erkalten der eingedampften, neutralen Lösungen kristallisiert das Baryumsalz in schön seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten, zollangen Nadeln, die in kaltem Wasser äußerst schwer löslich sind. Das Salz verliert sein Kristallwasser (15,12 Proz.) vollständig schon über H_2SO_4 und enthält dann 18,27 Proz. Ba. Die Formel $(C_{20}H_{15}O_3)_2Ba + 7\,H_2O$ verlangt 14,6 Proz. H_2O und 18,44 Proz. Ba. Beim Ansäuern einer Lösung des Baryumsalzes mit HCl scheidet sich die freie Säure in der Form eines weißen Pulvers aus. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol und kristallisiert nur schwierig in undeutlichen, nadeligen Formen. Die reine Säure schmilzt bei 187° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Die Analyse der freien Säure ergab: 78,86 Proz. C und 5,42 Proz. H, während die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ 78,94 Proz. C und 5,26 Proz. H erfordert. — Die Kalium- und Natriumsalze sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und scheiden sich beim Eindampfen der Lösungen in der Form eines schweren Öles ab, welches erst nach langem Stehen allmählich zu langen Nadeln, resp. feinen Blättchen erstarrt.

Es lagert sich folglich bei der Oxydation des Diphenylmethylphenylmethans ein Sauerstoffatom an die CH-Gruppe, während gleichzeitig das CH_3 zu COOH oxydiert wird, so daß die Oxysäure

$C.OH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.COOH\\C_6H_5\end{cases}$ entsteht. Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, die intermediären Oxydationsprodukte: $CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4COOH\\C_6H_5\end{cases}$ und $C.OH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.CH_3\\C_6H_5\end{cases}$, zu isolieren.

---

188. Oswald Tschacher: Über die Kondensation des Nitrobenzaldehydes mit Kohlenwasserstoffen.

(Vorläufige Mitteilung. München; Ber. 19, 2463 [1886].)

Die Aldehyde der Fettreihe verbinden sich nach Baeyers Untersuchungen bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, indem das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe gegen zwei Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht wird. Diese Eigenschaft der Aldehydgruppe geht verloren, wenn dieselbe mit Benzol in Verbindung tritt; so liefert Formaldehyd mit der größten Leichtigkeit Diphenylmethan, während Benzaldehyd ohne Einwirkung auf Benzol ist. Ich habe nun gefunden, daß man diese hindernde Wirkung der Phenylgruppe durch Nitrierung aufheben kann, indem Metanitrobenzaldehyd sich mit Benzol und Toluol nach Baeyers Methode leicht kondensieren läßt. Das Benzolkondensationsprodukt — Metanitrotriphenylmethan — ist ein langsam kristallisierendes Öl, welches beim Umkristallisieren aus Ligroin in schönen, bei 90° schmelzenden Kristallen erhalten wird.

Das Produkt der Einwirkung des Metanitrobenzaldehydes auf Toluol kristallisiert leichter und besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{19}NO_2$, ist also Metanitrophenylditolylmethan.

Ich beabsichtige durch diese vorläufige Mitteilung mir das Recht zum Studium der Einwirkung nitrierter Benzaldehyde auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu wahren.

---

189. Oswald Tschacher: Über die Kondensation des m-Nitrobenzaldehydes mit Kohlenwasserstoffen.

(München; Ber. 21, 188 [1888].)

Vor einiger Zeit machte Herr Prof. v. Baeyer die Beobachtung, daß der m-Nitrobenzaldehyd sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

nach seiner Methode durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur kondensieren läßt, was bekanntlich bei dem Benzaldehyd nicht der Fall ist. Auf seine Veranlassung stellte ich eine ausführlichere Untersuchung dieses Gegenstandes an, deren Resultate ich im folgenden der Öffentlichkeit übergebe, nachdem ich schon früher eine vorläufige Mitteilung[1]) darüber gemacht habe.

m-Nitrotriphenylmethan.

Läßt man eine Lösung von m-Nitrobenzaldehyd in Benzol mit etwa dem halben Volum konzentrierter Schwefelsäure 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, so findet eine vollständige Kondensation des Aldehydes mit dem Benzol statt, wobei sich das Benzol gelb und die Schwefelsäure dunkelbraun färbt. Zur Isolierung des Nitrotriphenylmethans wäscht man die von der Schwefelsäure getrennte Benzolschicht erst mit Sodalösung und dann zur Entfernung etwa noch vorhandenen Aldehydes mit Natriumbisulfit, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert das Benzol ab. Das zurückbleibende Öl erstarrt nach einiger Zeit zu Kristallen, welche durch Abpressen und mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt werden können. Das so dargestellte m-Nitrotriphenylmethan bildet schöne, farblose Kristalle vom Schmelzp. 90°. Die Analyse ergab folgende mit der Zusammensetzung $C(C_6H_4NO_2)(C_6H_5)_2H$ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	78,89	78,65 Proz.
H	5,18	5,14 „
N	4,84	4,82 „

m-Nitrophenylditolylmethan.

In gleicher Weise wie Benzol wurde auch Toluol mit m-Nitrobenzaldehyd und Schwefelsäure behandelt. Die Reaktion verläuft in diesem Falle schneller, so daß eine bis 40 bis 50° betragende Temperaturerhöhung eintritt, die man durch Abkühlen verhindern muß, da in der Wärme eine reichlichere Bildung von harzigen Nebenprodukten stattfindet. Nach 24stündigem Stehen und häufigem Umschütteln wird die obenauf schwimmende Toluolschicht in der angegebenen Weise gereinigt und das Toluol abdestilliert. Das so erhaltene Öl erstarrt schnell zu Warzen, die nach dem Abpressen und dem Umkristallisieren aus Ligroin farblose, bei 85° schmelzende Kristalle von der Zusammensetzung $C(C_6H_4NO_2)(C_6H_4CH_3)_2H$ liefern.

---

[1]) Ber. 19, 2463.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	79,49	79,38 Proz.
H	5,99	5,96 „
N	4,41	4,42 „

m-Amidotriphenylmethan.

Das m-Nitrotriphenylmethan läßt sich mit Leichtigkeit in die entsprechende Amidoverbindung überführen, wenn man in die Eisessiglösung desselben allmählich Zinkstaub einträgt und schließlich auf dem Wasserbade erwärmt. Die gebildete Base ist in verdünnter Salzsäure leicht, in konzentrierter dagegen fast nicht löslich und kann daher durch letztere leicht in Form des salzsauren Salzes rein abgeschieden werden. Die Zusammensetzung desselben ist $C_{19}H_{15}NH_2 . HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12,01	11,97 Proz.

Aus der verdünnten wässerigen Lösung des Salzes scheidet Ammoniak die Base ab, welche durch Umkristallisieren aus Äther in kurzen, bei 120° schmelzenden Nadeln von der Zusammensetzung $C_{19}H_{15}(NH_2)$ erhalten wird.

	Berechnet	Gefunden
C	88,03	87,94 Proz.
H	6,56	6,54 „

Durch passende Behandlung derselben mit Äthyl- oder Amylnitrit erhält man leicht das Triphenylmethan, mit allen bekannten Eigenschaften.

Acetyl-m-amidotriphenylmethan.

Das Amidotriphenylmethan löst sich unter Erwärmung in Essigsäureanhydrid und hinterbleibt nach dem Verjagen des letzteren mittelst Alkohol als ein Öl, welches sich durch Ausspritzen der heißen, alkoholischen Lösung in farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 115° verwandeln läßt. Die Zusammensetzung ist $C(C_6H_4NHCOCH_3)(C_6H_5)_2H = C_{21}H_{19}NO$.

	Berechnet	Gefunden
C	83,72	83,72 Proz.
H	6,37	6,32 „

m-Nitrotriphenylcarbinol.

Das m-Nitrotriphenylmethan ist gegen Oxydationsmittel beständiger als das Triphenylmethan, und es gelang mir nicht, dasselbe mit dem Fittigschen Gemisch oder mit Chromsäure in Eisessiglösung zu oxydieren. Dagegen konnte es leicht durch Behandlung des gebromten Derivates mit essigsaurem Kali in das Carbinol übergeführt werden.

Setzt man eine verdünnte Lösung des Nitrotriphenylmethans und der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff in dünnen Schichten dem Sonnenlichte aus, so verschwindet das Brom schnell, und man erhält nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ein schwer kristallisierendes Öl, welches offenbar die betreffende Bromverbindung $C(C_6H_4NO_2)(C_6H_5)_2Br$ ist. Erwärmt man dieselbe mit einer Lösung von essigsaurem Kali in Eisessig, so bildet sich der Essigsäureäther des Carbinols, welcher leicht durch Kalilauge verseift wird. Durch Umkristallisieren des ätherischen Extraktes aus Ligroin erhält man das Carbinol in schönen, farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 75°, während das Triphenylmethanderivat bei 90° schmilzt. Die Zusammensetzung desselben ist der Analyse nach $C(C_6H_4NO_2)(C_6H_5)_2(OH)$:

	Berechnet	Gefunden
C	74,75	74,66 Proz.
H	4,91	5,05 „

m-Amidotriphenylcarbinol.

Behandelt man dies nitrierte Carbinol in Eisessiglösung mit Zinkstaub, so wird es in die Amidoverbindung übergeführt, welche durch Natronlauge in weißen Flocken abgeschieden wird. Löst man dieselben in verdünnter Salzsäure, so wird ebenso wie bei dem Amidotriphenylmethan durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure das chlorwasserstoffsaure Salz der Base gefällt:

	Berechnet für $C_{19}H_{15}O(NH_2 . HCl)$	Gefunden
Cl	11,39	11,37 Proz.

Löst man die abgeschiedene Base in Äther und kristallisiert zwei- bis dreimal aus Äther um, so erhält man dieselbe in schön farblosen, sternförmig angeordneten Kristallen vom Schmelzpunkt 155°, während das Amidotriphenylmethan bei 120° schmilzt.

	Berechnet	Gefunden
C	82,90	82,81 Proz.
H	6,18	6,42 „

Acetyl-m-amidotriphenylcarbinol.

Durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid erhält man diese Verbindung als ein nur sehr langsam erstarrendes Öl, welches durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther in farblose, bei 164° schmelzende Blättchen von Perlmutterglanz verwandelt werden kann. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{21}H_{19}NO_2$ stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	79,49	79,28 Proz.
H	5,99	5,98 „

201. Mit Richard Löhr: Über das Paraamidotriphenylcarbinol.

(München; Ber. 23, 1621 [1890].)

Nachdem E. und O. Fischer gezeigt hatten, daß das p-Tri- und Diamidotriphenylcarbinol die einfachsten Farbbasen der Rosanilin- und der Bittermandelölgrünreihe sind, war es von großem Interesse, zu untersuchen, ob auch der einfachste Repräsentant der Gruppe — das Paramonoamidotriphenylcarbinol — eine Farbbase ist.

Otto Fischer[1]) glaubte die entsprechende Leukobase durch Kondensation von Anilin und Benzhydrol erhalten zu haben, war aber nicht imstande, sie durch Oxydation in eine Farbbase zu verwandeln[2]). Dies Verhalten schien anfangs mit der Theorie im Widerspruch zu stehen, bis er durch eine genauere Untersuchung nachwies, daß sein Amidotriphenylmethan eine Orthocarbonsäure liefert, woraus folgt, daß es die Amidogruppe in der Orthostellung enthält. Wir versuchten daher nach der von Baeyer aufgefundenen Methode der Kondensation von Paranitrobenzaldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche mit Sicherheit zu Paraderivaten führt, diese Verbindung darzustellen.

Tschacher hatte schon auf Veranlassung desselben nach diesem Verfahren die entsprechenden Derivate des Metanitrobenzaldehydes dargestellt[3]) und auch dieselben Versuche bei dem Paranitrobenzaldehyd begonnen, als er das Laboratorium verlassen mußte.

Die von ihm untersuchten Körper — das Paranitrotriphenylmethan und das zugehörige Carbinol — sind daher im folgenden mit seinem Namen bezeichnet.

Paranitrotriphenylmethan (Tschacher).

Man bringt 5 Tle. Aldehyd, 20 Tle. Benzol und 20 Tle. Schwefelsäure zusammen und hebt nach 24 stündigem Stehen und häufigem Umschütteln die Benzollösung ab. Man wäscht mit kohlensaurem Natron, Natriumbisulfit und Wasser, verdunstet das Benzol und erhält so das Kondensationsprodukt als dickes Öl, welches nach einigem Stehen kristallinisch erstarrt. Dasselbe ist immer durch harzige Nebenprodukte verunreinigt, die aber beim Ausziehen mit lauwarmem Alkohol oder Ligroin größtenteils zurückbleiben. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin erhält man den Körper in farblosen, schönen Kristallen, aus Alkohol in prächtigen, weißen Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°.

In der dunkelbraun gefärbten Schwefelsäure befindet sich noch ein kleiner Teil des Körpers gelöst. Die rot gefärbte Beimengung kann

[1]) Lieb. Ann. 206, 155. — [2]) Lieb. Ann. 241, 362. — [3]) Ber. 21, 188.

man durch Umkristallisieren aus Ligroin entfernen, in welchem sie fast unlöslich ist.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{19}H_{15}NO_2$	Gefunden
C	78,89	77,98 Proz.
H	5,18	5,75 „

Durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure geht derselbe glatt in die zu erwartende Trinitroverbindung über, welche sich durch den Schmelzpunkt als Triparanitrotriphenylmethan erkennen ließ.

Paranitrotriphenylcarbinol (Tschacher).

Das Paranitrotriphenylmethan wird durch Oxydation mittelst Chromsäure glatt in das Carbinol verwandelt. Man trägt zu diesem Zwecke die vier- bis fünffache Menge Chromsäure in die Eisessiglösung der Substanz unter Erwärmen ein, bis eine Probe, in Wasser gegossen, sich kristallinisch ausscheidet. Der Körper ist sehr schwer löslich in Ligroin; unverändertes Nitrotriphenylmethan und sonstige Beimengungen sind daher leicht zu entfernen. Löst man denselben in heißem Eisessig und fällt durch vorsichtigen Zusatz von Wasser, so erhält man das Carbinol in schön kristallinischem Zustande. Es schmilzt bei 136°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{19}H_{15}NO_3$	Gefunden
C	74,75	74,39 Proz.
H	4,91	4,76 „

Da verschiedene Versuche, das Paranitrotriphenylcarbinol zu reduzieren, nicht zu dem gewünschten Resultate führten, so wurde zur Erreichung des Zieles, der Darstellung des Amidocarbinols und seiner Salze, ein Umweg eingeschlagen.

Paraamidotriphenylmethan.

Wird das Paranitrotriphenylmethan in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelt, so tritt anfangs Rotfärbung ein, die nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wieder verschwindet. Gießt man sodann die Lösung in Eiswasser, so kristallisiert das salzsaure Salz des Amidotriphenylmethans in perlmutterglänzenden Blättchen aus.

Dasselbe ist in Benzol und Äther schwer löslich und kristallisiert daraus in Blättchen. Aus heißer, verdünnter Salzsäure fällt es beim Erkalten in glänzenden Blättchen oder Nadeln aus. In konzentrierter Salzsäure ist das Salz unlöslich; beim Erhitzen auf 100° bräunt es sich.

Die Analyse des Salzes ergab folgenden Chlorgehalt:

	Ber. für $C_{19}H_{15}HClNH_2$	Gefunden
Cl	12,01	11,82 Proz.

Die Base erhält man, indem man das Salz in warme Natronlauge einträgt, als weiße, halbfeste Masse.

Aus Benzol kristallisiert dieselbe in großen, glasglänzenden Prismen, welche Kristallbenzol enthalten.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab das Resultat:

Ber. für $C_{19}H_{15}NH_2 + C_6H_6$		Gefunden
C	89,02	88,66 Proz.
H	6,82	7,19 „
N	4,14	3,97 „

Der Körper ist löslich in Äther und Alkohol und kristallisiert aus Ligroin in kurzen, glänzenden Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 83 bis 84°. Das Paraamidotriphenylmethan verhält sich demnach ganz analog dem oben erwähnten Orthoamidotriphenylmethan von O. Fischer.

Das schwefelsaure und salpetersaure Salz des Parakörpers ist ebenfalls in Wasser schwer löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten der heißen Lösung in Nadeln oder Blättchen. Bei längerem Liegen an der Luft färbt sich die Base schwach violett.

Acetylparaamidotriphenylmethan.

Die freie Base wird auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Nach einigen Minuten tritt bei Anwendung größerer Mengen plötzliches Aufkochen ein, wonach die Reaktion beendet ist. Man kann nun durch weiteres Erwärmen mit Alkohol das überschüssige Anhydrid entfernen; beim Verdunsten der Lösung bleibt dann die Acetylverbindung kristallinisch zurück, oder man gießt die Lösung direkt in Eiswasser, wodurch der Körper sich als Öl abscheidet, das allmählich erstarrt. Er kristallisiert aus Alkohol, Äther und Benzol durch Zusatz von Ligroin in derben, glänzenden Nadeln. Am schönsten erhält man ihn aus einer Eisessiglösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser; er kristallisiert dann in großen, zu Büscheln vereinigten Nadeln oder Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 157°.

Die Analyse ergab das Resultat:

Berechnet für $CH(C_6H_5)_2C_6H_4NHC_2H_3O$		Gefunden
C	83,72	83,39 Proz.
H	6,31	6,53 „

Acetylparaamidotriphenylcarbinol.

Man erhält diesen Körper durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, bis eine Probe, in Wasser gegossen, sich kristallinisch abscheidet. Es ist notwendig, die Chromsäure allmählich in kleinen Portionen einzutragen und starke Erwärmung zu vermeiden, da sonst

leicht Verharzung des ganzen Produktes eintritt. Der Körper kristallisiert aus Eisessig und Alkohol. Aus Benzol erhält man ihn durch Zusatz von Ligroin in feinen, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 176°.

Die Analyse des Körpers ergab das Resultat:

	Berechnet für $COH(C_6H_5)_2C_6H_4NHC_2H_3O$	Gefunden
C	79,49	79,76 Proz.
H	5,99	6,28 „
N	4,41	4,62 „

Verseifung des Acetylcarbinols.

Am vorteilhaftesten geschieht die Verseifung, indem man in heiße verdünnte Schwefelsäure den in Eisessig gelösten Körper allmählich einträgt. Man kocht so lange, bis sich das Acetylcarbinol in der Schwefelsäure vollständig gelöst und letztere eine dunkelrote Farbe angenommen hat. Man fällt nun die Base mit Natronlauge oder Ammoniak aus, die sich in weißen Flocken abscheidet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünnter, heißer Schwefelsäure erhält man das Salz in roten, schön ausgebildeten Tafeln. In Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich in Äther. Beim Erhitzen färbt es sich dunkler und verliert bei 100° 1 Mol. Wasser, gegen 120° wird es unter teilweiser Zersetzung schwarz.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

1. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz:

	Berechnet für $2[C(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2OH]H_2SO_4 + H_2O$	Gefunden
C	68,46	68,45 Proz.
H	5,70	5,73 „

Erhitzt man das Salz drei Stunden auf 100°, so verliert es 1 Mol. Kristallwasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	2,70	2,45 Proz.

2. Die Analysen des getrockneten Salzes ergaben:

	Berechnet für $(C_{19}H_{17}NO)_2SO_4H_2$	Gefunden
C	70,37	70,22 Proz.
H	5,55	5,91 „
H_2SO_4	15,13	15,43 „

Salzsaures Salz des Carbinols.

Löst man die Base in Alkohol und fügt einige Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzu, so kristallisiert beim Verdunsten des Alkohols das salzsaure Salz in langen, rot gefärbten Nadeln aus. In heißem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und kristallisiert daraus auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure in glänzenden, roten Würfeln. Dasselbe

enthält 1 Mol. Kristallwasser, welches es durch vierstündiges Erhitzen auf 100° nicht verliert; bei 120° fängt es an sich zu zersetzen.

Eine Chlorbestimmung des Salzes ergab vor und nach dem Erhitzen auf 100°:

Berechnet für $COH(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2HCl + H_2O$		Gefunden I.	II.	III.
Cl	10,77	10,79	10,83	10,76 Proz.

Versetzt man die salzsaure Lösung mit einigen Tropfen Platinchloridlösung, so scheidet sich das Platindoppelsalz in roten Flocken aus.

Das pikrinsaure Salz des Carbinols ist ebenfalls in Wasser schwer löslich und kristallisiert daraus in gefärbten Nadeln.

Wird das salzsaure Salz in saurer Lösung einige Zeit mit metallischem Zink erwärmt, so entfärbt sich die Lösung allmählich und beim Erkalten scheidet sich das Salz der Leukobase in feinen, farblosen Nadeln aus.

Paraamidotriphenylcarbinol.

Man erhält dasselbe durch Fällen der Salzlösung mit Ammoniak oder Natronlauge in farblosen Flocken. Die Base ist löslich in Äther, Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol oder einem Gemisch von Äther und Ligroin erhält man sie in kleinen, farblosen, warzenförmigen Kristallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 116°.

Die Analyse des Körpers ergab die Zahlen:

Ber. für $C(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2OH$		Gefunden
C	82,90	82,49 Proz.
H	6,18	6,51 „

Zum Schlusse mögen noch einige Versuche über die Reduktion des Paranitrotriphenylcarbinols mit Zinn und Salzsäure erwähnt werden, welche merkwürdigerweise nicht zu dem Amidotriphenylcarbinol oder Amidotriphenylmethan, sondern zu einem ganz anderen Körper geführt haben, der wahrscheinlich mit Amidobenzophenon identisch ist.

Reduktion des Paranitrotriphenylcarbinols.

Löst man das Paranitrotriphenylcarbinol in Eisessig und kocht am Rückflußkühler unter Zufügen von Stanniol so lange, bis die anfänglich rote Lösung schwach gelb geworden ist, gießt dieselbe in viel Wasser und fällt mit Natronlauge im Überschuß, so kann man mit Äther eine Base extrahieren. Wird diese mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und filtriert, so scheiden sich bei langsamem Verdunsten lange, goldgelbe, oft zu Rosetten vereinigte Nadeln ab. Dieselben werden durch Umkristallisieren aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser gereinigt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

Berechnet		Gefunden		
für $COC_6H_5C_6H_4NH_2HCl$		I.	II.	
Cl	15,00	14,75	15,00	Proz.
N	6,00	6,09	6,21	„

Die Base erhält man in feinen, filzartigen Nadeln durch Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak zu der sauren Lösung. Durch Umkristallisieren aus Äther entstehen centimeterlange, etwas gelblich gefärbte, glänzende Nadeln; aus Benzol kristallisiert der Körper ebenfalls sehr schön aus durch Zusatz von Ligroin. Schmelzpunkt 123 bis 124°.

Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

Berechnet		Gefunden		
für $COC_6H_5C_6H_4NH_2$		I.	II.	
C	79,18	78,50	—	Proz.
H	5,59	5,73	—	„
N	7,10	6,93	6,93	„

Das Reduktionsprodukt ist also den Analysen zufolge als ein Amidobenzophenon zu betrachten. Der Schmelzpunkt der Base stimmt auch mit dem von Doebner[1]) durch Erhitzen von Phtalanil und Benzoylchlorid erhaltenen Amidobenzophenon überein, welches nach Doebners und Koenigs[2]) Untersuchungen die Amidogruppe in der Parastellung enthalten muß.

Man kann zur Erklärung dieser Reaktion annehmen, daß zuerst die Nitrogruppe reduziert wird und dann durch längeres Kochen mit der Säure die Spaltung in Benzophenon und Benzol eintritt, ähnlich wie sich Pararosanilin durch Erhitzen mit Wasser[3]) im geschlossenen Rohr und nach Wichelhaus[4]) durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure in Diamidobenzophenon und Anilin spalten läßt.

Verschiedene andere Versuche, durch vorsichtige Reduktion das zu erwartende Amidotriphenylcarbinol zu erhalten, schlugen fehl. Es wurde immer das Auftreten eines gefärbten, öligen Produktes beobachtet, welches sich entweder überhaupt nicht in Säuren löste oder aus denselben in keiner Weise umzukristallisieren war.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergibt sich, daß das p-Monoamidotriphenylcarbinol ebenso wie das p-Diamido- und das p-Triamidoderivat eine Farbbase ist, indem sie im freien Zustande zwar farblos ist, aber gefärbte Salze gibt. Dagegen unterscheidet sich die Monoamidoverbindung von den beiden anderen erheblich durch die Nuance der Farbe, sowie durch das Fehlen des Färbevermögens. Die Salze der ersteren sind nämlich rein rot gefärbt, ähnlich wie Azobenzol, und geben rote Lösungen mit einem Stich ins Gelbe, während die beiden

[1]) Lieb. Ann. **210**, 267. — [2]) Ber. **18**, 2404. — [3]) Liebermann, Ber. **5**, 144 u. **16**, 1927. — [4]) Ber. **19**, 110.

anderen sich bekanntlich mit violetter Farbe lösen. Der Umstand, daß sie tierische Faser nicht färben, ist übrigens nicht auffallend, wenn man berücksichtigt, daß schon die Salze der Diamidoverbindung nur unvollkommene Farbstoffe sind. Doebner[1]) sagt darüber: „Die Salze färben Wolle und Seide violett, aber unecht. Der Charakter als Farbstoff ist hier weit weniger entwickelt als beim Rosanilin.“ Wahrscheinlich ist demnach die Monoamidoverbindung eine zu schwache Base, um mit der als schwache Säure fungierenden tierischen Faser ein Salz zu bilden und infolgedessen diese zu färben.

Obgleich das Verhalten des p-Amidotriphenylcarbinols in dieser Beziehung vollständig der heutigen Theorie entspricht, muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß es nicht gelang, die durch die Theorie geforderte Wasserabspaltung bei der Salzbildung experimentell nachzuweisen, indem sowohl das salzsaure als auch das schwefelsaure Salz Wasser enthalten, welches unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht ausgetrieben werden kann. Dieser auffallende Umstand wird indessen erklärlich, wenn man sich daran erinnert, daß es auch Hofmann nicht gelang, alle Salze des Rosanilins von Kristallwasser zu befreien. So enthält zum Beispiel das oxalsaure Rosanilin 1 Mol. Kristallwasser, welches es durch Erwärmen ohne Zersetzung der Substanz nicht verliert. Wenn man daher dieses Verhalten auch nicht als einen Beweis dafür anzusehen braucht, daß die Salze des Amidotriphenylcarbinols eine andere Konstitution besitzen wie die des Triamidotriphenylcarbinols, und die ersteren in Anbetracht ihres Gefärbtseins doch als die Muttersubstanzen der Farbstoffe der Rosanilingruppe betrachten kann, so bleibt eine weitere Untersuchung über diesen Punkt im Interesse der Theorie der Rosanilinfarbstoffe immerhin wünschenswert.

---

265. Mit Victor Villiger: Dibenzalaceton und Triphenylmethan. Ein Beitrag zur Farbtheorie.

Vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 35, 1189 [1902].)

Bei der weiteren Verfolgung des Studiums der basischen Eigenschaften des Sauerstoffs[2]) haben wir schon seit längerer Zeit die sauerstoffhaltigen Derivate des Triphenylmethans in den Kreis unserer Untersuchung gezogen, weil das Aurin nach Dale und Schorlemmer so hervorragend basische Eigenschaften besitzt. Wir wurden dadurch veranlaßt, uns auch mit der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Färbung und chemischer Konstitution zu beschäftigen, welche in dieser Mitteilung besonders berücksichtigt werden soll. Die Arbeit, welche

---

[1]) Lieb. Ann. 217, 245. — [2]) Ber. 34, 2679, 3612 [1901].

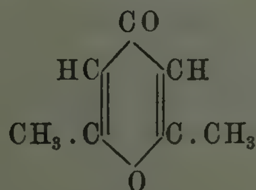
einen unerwartet großen Umfang angenommen hat, ist noch nicht abgeschlossen. Wir sind aber genötigt, uns durch eine vorläufige Veröffentlichung das Recht zur weiteren Fortsetzung zu wahren, da sich in der Chemikerzeitung vom 19. Februar d. J. die Notiz befindet, daß Herr W. Feuerstein am 18. Januar in einer Sitzung der chemischen Gesellschaft zu Mülhausen über Phenyldianisylmethan vorgetragen hat, welches zu den von uns bearbeiteten Körpern gehört.

Dibenzalaceton.

Den Ausgangspunkt für diese Untersuchung bildete der auffallende Umstand, daß die Oxoniumsalze des Dibenzalacetons eine intensive Färbung zeigen. Das salzsaure Salz ist, wie schon Claisen beobachtet hat, intensiv orange gefärbt. Das jodwasserstoffsaure Salz ist sogar schwarz.

Rührt man zerriebenes Jodkalium mit sirupdicker Phosphorsäure an, so scheiden sich bei Zusatz einer Benzollösung von Dibenzalaceton schwarze, haarfeine Nadeln aus, die man für ein Perjodid halten könnte. Dieselben bestehen aber nur aus dem jodwasserstoffsauren Salz, da die Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser ganz farblos wird.

Was den Grund der Färbung der Salze des Dibenzalacetons betrifft, so werden wir weiter unten zeigen, daß dieselbe nicht auf der Bildung einer mit der Salzbildung verknüpften chromophoren Gruppe — z. B. einer chinoiden — beruht, sondern daß das Dibenzalaceton als solches gefärbte Salze liefert. Es unterscheidet sich hierdurch von dem Azobenzol, welches schon an und für sich intensiv gefärbt ist. Wir wollen diese Eigenschaft des Dibenzalacetons der Kürze halber „Halochromie“ nennen. Im übrigen entspricht das Dibenzalaceton ganz dem Azobenzol. Die zwischen den beiden Benzolringen befindliche Gruppe gibt an und für sich mit Säuren keine Färbung, wie die absolute Farblosigkeit der Salze des Dimethylpyrons,



beweist.

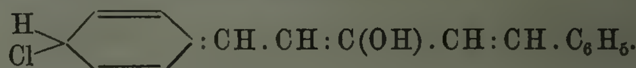
Dies ist nur in der Verbindung derselben mit zwei Benzolresten der Fall, gerade ebenso wie die Azogruppe in Verbindung mit gesättigten Kohlenwasserstoffen auch keine Färbung erzeugt.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen, war noch der experimentelle Nachweis erforderlich, daß bei der Salzbildung keine mit der Entstehung einer chromophoren Gruppe verbundene Umlagerung eintritt. Man könnte hierbei nur an die Möglichkeit der Bildung

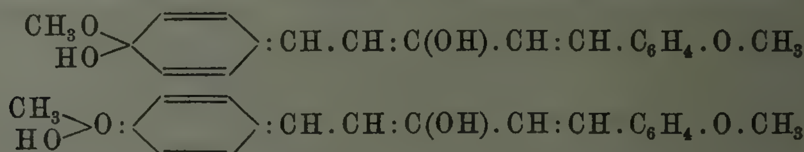
einer chinoiden Gruppe denken, und in der Tat hat auch Kehrmann[1]) in einem analogen Fall bei der Bildung der gelb gefärbten Doppelsalze des Triphenylchlormethans die Entstehung einer solchen angenommen, wie man aus seiner Formulierung der gelben Modifikation dieses Körpers ersieht:



Das salzsaure Salz des Dibenzalacetons würde nach dieser Ansicht folgendermaßen zu formulieren sein:



Um hierüber Klarheit zu gewinnen, haben wir das Dianisalaceton dargestellt, weil im Falle der Chinonbildung Methylalkohol abgespalten werden müßte. Nach Kehrmanns Ansicht sollte nämlich, je nachdem man den Sauerstoff zwei- oder vierwertig annimmt, das Sulfat dieses Körpers die eine oder die andere von folgenden Basen enthalten:



In beiden Fällen würde Methylalkohol abgespalten werden. Da dies nicht der Fall ist, nehmen wir an, daß in den Salzen des Dibenzalacetons keine chinoide Gruppe enthalten ist, und daß das Dibenzalaceton daher selbst als ganzer Complex gefärbte Salze gibt.

Zur Darstellung des Dianisalacetons verfuhren wir nach Claisens Vorschrift[2]) für die Bereitung des Dibenzalacetons und stellten zunächst das Anisalaceton dar.

Anisalaceton.

20 g Anisaldehyd, 40 g Aceton und 1 l Wasser wurden vermischt und mit so viel Alkohol versetzt, daß beinahe klare Lösung eintrat. Nach Hinzufügung von 20 g 10 proz. Natronlauge trat bald eine Trübung ein. Die nach 24stündigem Stehen erhaltene Kristallmasse wurde abgesaugt, getrocknet und aus Methylalkohol umkristallisiert. Zur Analyse wurde die Substanz noch einmal aus Essigester umkristallisiert.

0,2305 g Substanz: 0,6321 g CO_2, 0,1410 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 75,00, H 6,82.
Gef. „ 74,79, „ 6,80.

Die Verbrennung dieser, sowie aller anderen, unten beschriebenen, methoxylhaltigen Verbindungen wurde von Anfang an im Sauerstoff-

[1]) Ber. 34, 3815 [1901]. — [2]) Lieb. Ann. 223, 138 [1884].

strom ausgeführt, da nur auf diese Weise gute Analysenresultate erzielt werden konnten.

Das Anisalaceton bildet lange, farblose Blätter vom Schmelzpunkt 72 bis 74°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Es besitzt eine ganz schwache Halochromie, indem es sich mit gelber Farbe in Salzsäure löst. Beim Stehen tritt bald eine dunklere Färbung infolge von Zersetzung ein, ein Verhalten, welches das Benzalaceton ebenfalls zeigt.

Dianisalaceton.

14 g Anisalaceton, 12 g Anisaldehyd und 110 g Alkohol wurden mit 20 g 10proz. Natronlauge und 100 ccm Wasser gemischt und zwei Tage stehen gelassen. Die erhaltene Kristallmasse wurde nach dem Trocknen aus heißem Essigester umkristallisiert. Das Dianisalaceton kristallisiert in langen, gelben Blättern vom Schmelzpunkt 129 bis 130°. Es löst sich mit gelber Farbe leicht in Chloroform und Benzol, schwer in anderen Lösungsmitteln.

0,2626 g Substanz: 0,7467 g CO_2, 0,1453 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_3$. Ber. C 77,55, H 6,12.
Gef. „ 77,55, „ 6,15.

Salze des Dianisalacetons.

Das Dianisalaceton besitzt eine stark ausgeprägte Halochromie. Es ist sehr viel basischer als Dibenzalaceton, und die Färbung der Salze ist dementsprechend auch viel intensiver als bei dem letzteren.

Sulfat. Setzt man konzentrierte Schwefelsäure zu einer Lösung der Substanz in viel Eisessig, so färbt sich die Flüssigkeit blutrot mit roter Fluoreszenz, und es scheiden sich violette, unter dem Mikroskop undurchsichtige Nadeln aus, die nach dem Trocknen schmutzig violett aussehen. Zur Analyse wurden die Kristalle mit Eisessig-Schwefelsäure gewaschen und im Vakuum auf Ton getrocknet.

0,3293 g Substanz: 0,2469 g $BaSO_4$.

$2\,C_{19}H_{18}O_3 + 3\,H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 33,33. Gef. H_2SO_4 31,54.

Da dieses Salz beinahe 3 Äquivalente Schwefelsäure enthält, haben sich auch die Sauerstoffatome der Anisylgruppe bei der Salzbildung beteiligt. Wasser scheidet sofort unverändertes Dianisalaceton ab, es hat daher keine Chinonbildung stattgefunden. Dasselbe wurde bei allen Salzen beobachtet.

Hydrochlorid. Leitet man trockenen Chlorwasserstoff in eine Eisessiglösung des Dianisalacetons, so scheiden sich aus der roten Flüssigkeit beim Stehen große, würfelförmige, blaurote Kristalle aus, die unter dem Mikroskop schwarz aussehen. Behufs Prüfung, ob dieses Salz eine chinoide Gruppe enthält, wurde es mit Eisessig-Salzsäure 2 Minuten gekocht, aber auch in diesem Falle konnte keine Abspaltung der Methylgruppe beobachtet werden.

Das Hydrojodid, nach der oben angegebenen Methode bereitet, bildet schwarze, haarfeine Nadeln.

Das Pikrat kristallisiert beim Vermischen alkoholischer Lösungen in gelbroten, rhombischen Blättern aus.

0,2387 g Substanz: 0,4278 g CO_2, 0,0710 g H_2O. — 0,2985 g Substanz: 29,3 ccm N (10°, 716 mm).

$C_{19}H_{18}O_3 + 2\,C_6H_3N_3O_7 = C_{31}H_{24}N_6O_{17}$.	Ber.	C 49,47,	H 3,19,	N 11,17.
	Gef.	„ 48,88,	„ 3,30,	„ 11,09.

In rauchender Schwefelsäure löst sich die Substanz mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit konzentrierter Schwefelsäure in Rot umschlägt.

Der Umstand, daß die Salze des Dianisalacetons intensiv gefärbt sind, kann auf das Vorhandensein der Carbonylgruppe in Verbindung mit doppelten Bindungen und dem Benzolring zurückgeführt werden. Diese Auffassung entspricht den Ansichten Nietzkis[1]) über den Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Konstitution. Er sagt darüber:

„Es ist zweifellos, daß die Färbung organischer Kohlenstoffverbindungen durch das Vorkommen gewisser, meist mehrwertiger Gruppen in denselben bedingt wird. Solche Gruppen, welche wohl stets aus mehreren Elementaratomen zusammengesetzt sein müssen, zeigen alle das gemeinsame Verhalten, daß sie Wasserstoff aufzunehmen imstande sind: Sie gehören zu den ungesättigten Radikalen. Durch Aufnahme von Wasserstoff verlieren dieselben die Fähigkeit, Färbung zu erzeugen."

Diese Ansicht, welche wohl von den meisten Chemikern geteilt wird, dürfte dem Wortlaut nach richtig sein, da keine vollständig mit Wasserstoff gesättigte Verbindung bekannt ist, die gefärbt wäre. Dagegen glauben wir, daß Nietzki und mit ihm wohl alle Chemiker, die sich mit der Farbtheorie beschäftigt haben, den Begriff „ungesättigte Gruppe" zu eng aufgefaßt haben, da das Benzol, wie wir jetzt zeigen werden, auch unter Umständen chromophore Eigenschaften besitzt, obgleich es sich mit gewöhnlichen Mitteln nicht hydrieren läßt und wegen seiner Stabilität in der Regel nicht als ungesättigt betrachtet wird.

Das Benzol an und für sich ist allerdings kein Chromophor und zeigt auch keine halochromen Eigenschaften, da es sich mit konzentrierter Schwefelsäure nicht färbt. Ebenso werden kompliziertere Verbindungen des Benzols, wie Diphenylmethan, Naphtalin, Fluoren, Diphenylbutadiën dadurch nicht gefärbt, dagegen löst sich Triphenylmethan in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, ohne daß sich hierbei Carbinol bildet, und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder unverändert ausgefällt. Die Löslichkeit beruht offenbar auf der schwach basischen Eigenschaft des Kohlenwasserstoffs; es liegt daher ein Fall

[1]) Chemie der organischen Farbstoffe, 4. Aufl., S. 2 [1901].

von Halochromie vor, der wohl nur auf die Anhäufung dreier Benzolringe an einem Kohlenstoffatom zurückzuführen sein dürfte.

Daß die Färbung wirklich auf Halochromie beruht, geht daraus hervor, daß sie um so stärker wird, je basischer der Complex ist, auch wenn keine Gruppen eingeführt werden, die als Chromophore wirken könnten.

Triphenylmethan.

Wir haben eben angegeben, daß das Triphenylmethan sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst, und daraus den Schluß gezogen, daß diesem Kohlenwasserstoff an und für sich die Fähigkeit zukommt, in salzartigen Verbindungen gefärbt zu erscheinen. Da dieses Experiment von fundamentaler Bedeutung für unsere Theorie ist, haben wir uns bemüht, einen jeden Irrtum auszuschließen.

Die gelbe Farbe der Lösung des Kohlenwasserstoffs in konzentrierter Schwefelsäure hätte auf einer Verunreinigung desselben mit Carbinol, oder auf einer Bildung des letzteren Körpers durch oxydierende Wirkung der Schwefelsäure beruhen können. Daß beides nicht der Fall ist, lehrt folgender Versuch: Die gelbe Lösung von Triphenylcarbinol in konzentrierter Schwefelsäure behält ihre Farbe beim Verdünnen mit Eisessig, während die gelbe Lösung des Kohlenwasserstoffs in Schwefelsäure durch Eisessig vollständig entfärbt wird.

Nachdem wir so die Halochromie des Triphenylmethans nachgewiesen hatten, haben wir uns auch mit den in letzter Zeit bekannt gewordenen gelben Verbindungen des Triphenylchlormethans und des Triphenylcarbinols beschäftigt. Norris und Sanders[1]) haben eine bernsteingelbe Verbindung von Triphenylchlormethan mit Aluminiumchlorid beobachtet, und Kehrmann[2]) zeigte darauf, daß auch andere negative Chloride mit ersterem gelbe, doppelsalzartige Verbindungen liefern. Dieser Forscher neigte der Ansicht zu, daß die gelbe Farbe und das salzartige Verhalten des Triphenylchlormethans auf einer chinoiden Umlagerung beruhe.

Er formulierte das Triphenylchlormethan in den Doppelsalzen folgendermaßen:



und leitete die Basicität der mit Chlor verbundenen Gruppe von der schon von Norris und Sanders gemachten Annahme ab, daß das Triphenylmethyl Gombergs eine chinoide Gruppe mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom enthalte.

Uns war diese Auffassung in hohem Grade unwahrscheinlich, und wir ließen daher sowohl auf diese Doppelsalze als auch auf die gelbe Lösung, welche man durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu

---

[1]) Am. chem. journ. 25, 54, 117 [1901]. — [2]) Ber. 34, 3815 [1901].

einer Eisessig-Carbinollösung erhält, Oxydations- und Reduktionsmittel einwirken, von dem Gedanken ausgehend, daß eine derartige chinoide Gruppe reaktionsfähiger sein müßte, als das Triphenylchlormethan oder das Carbinol. Dies war aber durchaus nicht der Fall, die gelben Substanzen zeigten sich genau ebenso widerstandsfähig wie das farblose Ausgangsmaterial. Wir schlossen daraus, daß die Bildung dieser gefärbten salzartigen Verbindungen nicht auf einer chinoiden Umlagerung beruht. Wenn dies nicht der Fall ist, so muß das an und für sich esterartige Triphenylchlormethan durch die Verbindung mit einem negativen Chlorid ohne Verschiebung der Bindungen in ein Salz übergehen, welches der von Rosenstiehl aufgestellten Formel des salzsauren Rosanilins entspricht. Das heißt mit anderen Worten, es muß das Triphenylmethyl Gombergs durch die negative Natur des hinzutretenden Zinnchlorids metallähnliche Eigenschaften erhalten.

Was die gelbe Lösung betrifft, welche man nach Kehrmanns Vorgang erhält, wenn man konzentrierte Schwefelsäure zu einer Eisessig-Carbinollösung hinzufügt, so kann sie ein Oxoniumsalz des Carbinols enthalten, da nach unseren Untersuchungen [1]) tertiäre Alkohole stark basische Eigenschaften besitzen; sie kann aber auch infolge einer wahren Salzbildung entstanden sein, wenn sich das Carbinol der Schwefelsäure gegenüber wie Kali verhält. Uns ist das letztere aus Gründen, die weiter unten angeführt werden sollen, wahrscheinlicher, und man kann daher das besprochene Verhalten des Carbinols und des Chlorids dahin zusammenfassen, daß man annimmt, negativen Chloriden gegenüber verhält sich das Chlorid wie ein Salz, und ebenso liefert das Carbinol mit starken Säuren eine salzartige Verbindung. In beiden Fällen muß das Triphenylmethyl metallähnliche Eigenschaften annehmen.

Carboniumsalze des Triphenylmethyls.

Kehrmann hat das Verdienst, auf die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs aufmerksam gemacht zu haben, wenn er auch die Natur der von ihm entdeckten Triphenylmethylverbindungen wegen seiner, nach unserer Ansicht, irrigen Auffassung des Triphenylmethyls von Gomberg nicht erkannt hat.

Unserer Auffassung nach ist das Triphenylmethyl, dessen Kenntnis wir der wundervollen Arbeit Gombergs verdanken, ein zusammengesetztes Metallatom [2]). Metalle sind Elemente, welche sich aus ihren Salzen in Ionen abscheiden und wahrscheinlich auch in vielen Fällen als Einzelatome auftreten können. Das Triphenylmethyl existiert im freien Zustande als einwertige Gruppe, es ist daher ein Metall. Wie Natrium verbindet es sich mit molekularem Sauerstoff zu einem Peroxyd. Im übrigen hat es Ähnlichkeit mit dem Aluminium. Das Aluminium-

[1]) Ber. 34, 2679 [1901]. — [2]) Ähnliche Spekulationen hat übrigens schon V. v. Richter, Ber. 21, 2475 [1888] angestellt.

hydroxyd reagiert nicht alkalisch, gibt aber mit Schwefelsäure doch ein wahres Salz. Triphenylcarbinol ist keine Base, mit Schwefelsäure liefert es jedoch ein Salz. Aluminiumchlorid und Triphenylchlormethan sind keine Salze, jedoch wird letzteres zu einem solchen, wenn ein negatives Chlorid hinzutritt.

Der experimentelle Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung ist beim Triphenylcarbinol wegen der Schwäche der Basicität desselben sehr schwer zu führen, es ergibt sich aber aus unseren Betrachtungen sofort ein Weg, um dieser Schwierigkeiten Herr zu werden; man braucht nur die Basicität des Triphenylmethyls zu erhöhen, um demselben den Charakter eines positiven Metallatoms zu verleihen.

Dies ist uns nun durch die Einführung der Anisylgruppe an Stelle des Phenyls gelungen. Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs, welche in den meisten Sauerstoffverbindungen nur schwach ausgeprägt sind, erhöhen die Basicität der an und für sich schon schwach basischen Eigenschaften des Triphenylcarbinols derart, daß das Trianisylcarbinol schon mit verdünnten Säuren gut kristallisierte Salze gibt. Ferner wird durch den Umstand, daß bei der Bildung der intensiv gefärbten Salze auch in der Wärme kein Holzgeist abgespalten wird, ein unwiderlegbarer Beweis dafür gegeben, daß die Färbung nicht auf der Entstehung einer chinoiden Gruppe beruht, in analoger Weise, wie wir dies beim Dianisalaceton dargetan haben. Das Trianisylmethan und sein Carbinol sind halochrome Substanzen, die intensive Färbung der Salze des letzteren, die derjenigen wahrer Farbstoffe nicht nachsteht, rührt nicht von einer chromophoren Gruppe, sondern von den Eigenschaften des ganzen Complexes her.

Trianisylmethan.

Die Darstellung dieses Körpers geschah nach der Baeyerschen Kondensationsmethode[1]). 90 g Anisaldehyd, 150 g Anisol und 400 g Eisessig wurden gemischt und unter Eiskühlung mit 320 g reiner konzentrierter Schwefelsäure allmählich versetzt. Nach mehrstündigem Stehen beginnt die Abscheidung von Öl, welches nach 4 Tagen kristallinisch erstarrt. Als nach achttägigem Stehen und wiederholtem Schütteln die Menge der Kristalle nicht mehr zunahm, wurde die Masse auf Eis gegossen, mit Äther aufgenommen, und das Extrakt nach dem Waschen mit Natronlauge, Trocknen und Entfernen des Äthers im Vakuum destilliert. Nach 47 g Vorlauf destillierten 147 g bei 275 bis 280° unter 13 mm Druck über. Das so erhaltene, ölige, in der Kälte glasig erstarrende Produkt wurde in der 6fachen Menge heißem, absolutem Alkohol gelöst, der Kolben in 50° warmes Wasser gestellt und so sehr langsam abgekühlt, zuletzt auf 0°. Impft man die warme

[1]) Ber. 5, 1094 [1872]; 6, 220 [1873]; 7, 1180 [1874] und andere Abhandlungen.

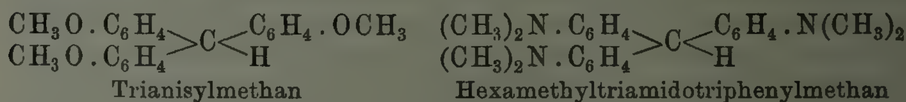
Flüssigkeit mit kristallisierter Substanz, die man leicht durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung erhält, so scheidet sich die Substanz nicht als Öl, sondern sofort in Kristallen ab, die in Form von langen Nadeln die ganze Flüssigkeit erfüllen.

0,2411 g Substanz: 0,6966 g CO_2, 0,1443 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_3$. Ber. C 79,04, H 6,59.
Gef. „ 78,80, „ 6,65.

Das Trianisylmethan ist vollständig farblos und schmilzt bei 45 bis 47°. In Alkohol, Ligroin und Äther ist es bei Eiskälte schwer löslich, zeigt aber große Neigung, sich als Öl abzuscheiden. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe ohne Veränderung auf und wird daraus durch Wasser wieder abgeschieden.

Sehr auffallend ist die Halochromie des Trianisylmethans, da Leukofarbstoffe der Triphenylmethangruppe, z. B. Leukobittermandelölgrün, sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos lösen, während Trianisylmethan und Hexamethyltriamidotriphenylmethan unter Berücksichtigung der basischen Eigenschaften des Sauerstoffs eigentlich entsprechende Substanzen sind:



Trianisylmethan Hexamethyltriamidotriphenylmethan

Da die Farblosigkeit der Salze des methylierten Leukanilins auf der zu starken Basicität der Amidogruppen beruhen könnte, haben wir das Triphenylleukanilin untersucht, dessen Basicität sehr viel geringer ist. Aber auch dieser Körper löst sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure, und es bleibt daher noch die Aufgabe übrig, zu untersuchen, ob es durch noch weitere Verminderung der Basicität der Aminogruppen möglich ist, ein Derivat des Leukanilins zu erhalten, welches sich in Schwefelsäure wie das Trianisylmethan mit Farbe löst. Sollte dies nicht der Fall sein, so würde sich daraus ein spezifischer Unterschied der Oxonium- und Ammoniumsalze ergeben, und man würde in zweifelhaften Fällen durch eine Farbreaktion entscheiden können, ob es sich um das eine oder das andere handelt. Es liegt auf der Hand, daß das Auffinden einer solchen Differenz auch für die theoretische Chemie von großer Bedeutung sein würde.

Trianisylcarbinol.

Trianisylmethan wird in der 20fachen Menge Eisessig gelöst und mit 1 Mol.-Gew. Bleisuperoxyd gekocht, bis letzteres verschwunden ist, was etwa nach 5 Minuten der Fall ist. Die orange gefärbte Flüssigkeit wird nun in viel Wasser gegossen, mit Äther extrahiert, und der Äther nach dem Waschen mit Natronlauge abdestilliert. Der Rückstand stellt einen orangefarbenen Sirup dar, der zur Reinigung in das Pikrat ver-

wandelt wird. Zu diesem Zweck löst man die Masse in der 15fachen Menge absolutem, siedendem Alkohol auf und setzt eine ebenfalls siedende Lösung von Pikrinsänre in absolutem Alkohol hinzu, etwa das gleiche Gewicht von dem angewendeten Trianisylmethan. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem dicken Brei von konzentrisch gruppierten, roten Nadeln, welche nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurden.

Das Pikrat wird mit Benzol und sehr verdünnter Natronlauge — auf 35 g Trianisylmethan 4 l Wasser — geschüttelt, bis alles gelöst ist. Alsdann wird die Benzolschicht noch einige Male mit stärkerer Natronlauge ausgeschüttelt und das Benzol abdestilliert. Aus dem Rückstand erhält man das Carbinol durch Kristallisation aus Holzgeist in centimetergroßen Kristallen vom Aussehen des Kandiszuckers, welche schwach orange gefärbt sind. Durch wiederholtes Umkristallisieren bekommt man sie schließlich farblos. Die Ausbeute beträgt 60 bis 70 Proz. des Ausgangsmaterials. Der Rest besteht zum Teil aus unveränderter Substanz, zum Teil aus Dimethoxybenzophenon.

0,2024 g Substanz: 0,5592 g CO_2, 0,1148 g H_2O. — 0,2292 g Substanz: 0,6344 g CO_2, 0,1296 g H_2O. — 0,1818 g Substanz: 0,5020 g CO_2, 0,1041 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_4$. Ber. C 75,43, H 6,29,
Gef. „ 75,35, 75,49, 75,31, „ 6,30, 6,28, 6,36.

Methoxylbestimmung. Um einen zuverlässigen Nachweis zu haben, daß die Substanz wirklich noch drei intakte Anisylgruppen enthält und nicht etwa durch Abspaltung von Methylalkohol in eine Substanz mit chinoider Gruppe übergegangen war, haben wir noch eine Bestimmung der Methoxylgruppen nach der Zeiselschen Methode[1]) ausgeführt. Hierbei wurden anfänglich immer etwas zu niedrige Werte erhalten, weil das bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Substanz entstehende dicke Harz einen Teil des unveränderten Trianisylcarbinols einschloß und dadurch der weiteren Einwirkung der Säure entzog. Diesem Übelstande wurde mit gutem Erfolg dadurch begegnet, daß die Substanz zuerst in 10 ccm Eisessig gelöst, und diese Lösung mit dem gleichen Volumen Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,7) versetzt wurde. Im übrigen war die Ausführung des Versuchs die von Zeisel angegebene.

0,2191 g Substanz: 0,4255 g AgJ.

$C_{19}H_{13}(OCH_3)_3$. Ber. CH_3 12,86. Gef. CH_3 12,40.

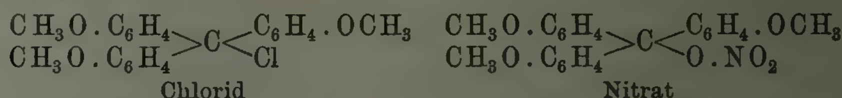
Das Trianisylcarbinol bildet im reinen Zustande vollständig farblose Kristalle, welche bei 83,5 bis 84° schmelzen. Es ist ohne Färbung ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, noch schwerer in Ligroin, leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 6, 989 [1885]; 7, 406 [1886].

Salze des Trianisylcarbinols.

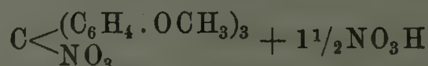
Das Trianisylcarbinol verhält sich Säuren gegenüber im allgemeinen ebenso wie das Triphenylcarbinol, jedoch ist es stärker basisch und gibt außer den Carbonium- auch noch Oxoniumsalze. Der oben entwickelten Theorie nach sind die Carboniumverbindungen folgendermaßen zusammengesetzt:



$$\begin{matrix} CH_3O.C_6H_4 \\ CH_3O.C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4.OCH_3 \\ Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3O.C_6H_4 \\ CH_3O.C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4.OCH_3 \\ O.NO_2 \end{matrix}$$

Chlorid Nitrat

Das Chlorid ist farblos und kein Salz, es gibt aber mit negativen Chloriden gefärbte Doppelsalze. Das Nitrat, sowie überhaupt die Verbindungen mit starken Sauerstoffsäuren sind gefärbt und wahrscheinlich Salze. Die Untersuchung derselben ist sehr erschwert wegen der gleichzeitigen Bildung von Oxoniumsalzen, welche eine auffallende Beständigkeit zeigen. Carbonium- und Oxoniumsalze scheinen merkwürdigerweise gleich gefärbt zu sein. Da außerdem der einzige Unterschied in der Zusammensetzung in dem Austritt von Wasser bei den Carboniumsalzen besteht und dieser Punkt ähnliche Schwierigkeiten bereitet wie die Frage nach dem Austritt von Wasser bei den Rosanilinsalzen, so wollen wir über die Salze des Carbinols vorläufig nur einige allgemeine Angaben machen. Leitet man trockene Salzsäure in eine ätherische Lösung des Carbinols, so scheidet sich ein rotes Kristallpulver ab, welches im Vakuum über Natronkalk fast farblos wird und nach dem Waschen mit trockenem Äther vollständig weiß erscheint. Dieser weiße Körper besitzt die Zusammensetzung des Trianisylchlormethans. Mit trockener Salzsäure wird er rot, offenbar unter Bildung eines Oxoniumsalzes. Aus einer mit Salpetersäure versetzten Eisessiglösung des Carbinols kristallisieren rote Nadeln von der Zusammensetzung



$$C < \begin{matrix} (C_6H_4.OCH_3)_3 \\ NO_3 \end{matrix} + 1^1/_2 NO_3H$$

aus, die also ein salpetersaures Oxoniumsalz des Carboniumnitrats sind. Das Sulfat verhält sich ähnlich wie das Nitrat.

Daß die reinen Carboniumsalze, welche wir noch nicht mit Sicherheit kennen, gefärbt sind, schließen wir daraus, daß die Benzollösung des farblosen Chlorids mit Silbersulfat ein rotes Pulver ausscheidet, wobei also die Bildung eines Oxoniumsalzes ausgeschlossen ist.

Entmethylierung des Trianisylcarbinols.

Scheidet man aus einem Salze des Trianisylcarbinols letzteres ab, so zeigt es sich vollständig unverändert, wodurch der Beweis geliefert wird, daß die Färbung nicht auf der Bildung einer chinoiden Gruppe beruht. Wie schwer sogar die Abspaltung einer Methylgruppe erfolgt,

geht daraus hervor, daß beim Kochen von Carbinol mit verdünnter Schwefelsäure nach einer halben Stunde nur der vierte Teil alkalilöslich geworden war. Diese Substanz scheint das Dianisylphenolcarbinol zu sein, da sie aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure als farbloses Öl gefällt wird, welches beim Kochen rot wird, wahrscheinlich unter Bildung einer chinoiden Gruppe. Dieser Körper scheint das Dimethylaurin zu sein, da bei längerem Kochen des Carbinols mit Schwefelsäure Aurin entsteht.

Da das Studium der eine chinoide Gruppe enthaltenden sauerstoffhaltigen Verbindungen des Triphenylmethans wegen des Vergleichs mit den Rosanilinfarbstoffen von hohem Interesse ist, haben wir noch das Dianisylphenylmethan und das Amidotriphenylcarbinol von Baeyer und Löhr[1]) dargestellt, um das Verhalten der chinoiden Gruppe unter noch einfacheren Verhältnissen zu studieren.

Dianisylphenylmethan.

Kondensiert man Benzaldehyd mit Anisol in der oben beschriebenen Weise, so erhält man diese Substanz sehr leicht in kristallisiertem Zustande. Zur Reinigung brauchte man dieselbe nur mit Methylalkohol aus der Chloroformlösung abzuscheiden. Sie kristallisiert in Nadeln und schmilzt bei 100 bis 100,5°.

0,2340 g Substanz: 0,7094 g CO_2, 0,1388 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_2$. Ber. C 82,89, H 6,58.
Gef. „ 82,68, „ 6,59.

Zum Schluß bemerken wir, daß das Resultat unserer Untersuchung keine Veranlassung gibt, an der Richtigkeit der jetzt geltenden Theorien über die Konstitution der Rosanilinfarbstoffe zu zweifeln. Wir teilen die Ansicht, daß in denselben als Chromophor eine Chinonimidgruppe enthalten ist. Der intensive Charakter der Färbung wird aber erst durch die eben beschriebenen Tatsachen verständlich, da wohl anzunehmen ist, daß die färbenden Eigenschaften eines Chromophors bei der Verpflanzung auf einen an und für sich schon halochromen Boden in besonders üppiger Weise zutage treten müssen.

---

267. Mit Victor Villiger: Triphenylmethan und konzentrierte Schwefelsäure.

(München; Ber. 35, 1754 [1902].)

Die Herren F. Kehrmann im Verein mit F. Ullmann, sowie Otto Fischer haben uns darauf aufmerksam gemacht, daß unsere in der Abhandlung „Über Dibenzalaceton und Triphenylmethan“ [2]) ent-

[1]) Ber. 23, 1621 [1890]. — [2]) Ber. 35, 1194 [1902].

haltene Angabe, daß das Triphenylmethan sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst, unrichtig ist. Letzterer hat uns ferner mitgeteilt, daß das nach der Friedel-Craftsschen Methode dargestellte Triphenylmethan stets geringe Mengen Anthracen enthält, welches die Gelbfärbung bedingt und nur ziemlich schwierig durch mehrfaches Umkristallisieren zu entfernen ist. Eine uns gleichzeitig von beiden Seiten übersandte Probe von reinem Triphenylmethan färbte sich in der Tat mit konzentrierter Schwefelsäure nicht, und andererseits konnten wir in dem von uns angewendeten Präparat Anthracen nachweisen. Den drei Herren sprechen wir unsern verbindlichsten Dank aus.

---

268. Mit Victor Villiger: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

Zweite Mitteilung.

(München; Ber. 35, 3013 [1902].)

Die vorliegende Untersuchung ist im Anschluß an unsere Arbeiten über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs ursprünglich zu dem Zwecke unternommen worden, die auffallende Tatsache zu erklären, daß das Dibenzalaceton intensiv gefärbte Salze liefert, während die Salze farbloser Sauerstoffverbindungen sonst ebenfalls farblos sind. Im Laufe unserer Beschäftigung mit diesem Gegenstand erschien die Abhandlung von Kehrmann und Wentzel über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs [1]), worin diese Forscher über die Fähigkeit des Triphenylcarbinols, gefärbte salzartige Verbindungen zu liefern, berichteten. Die Ähnlichkeit im Verhalten des Dibenzalacetons und des Triphenylcarbinols veranlaßte uns dann, auch letzteren Körper in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, welcher schließlich so in den Vordergrund des Interesses trat, daß die vorliegende Arbeit eigentlich im wesentlichen eine Untersuchung über das Triphenylcarbinol ist.

Der Inhalt unserer ersten Mitteilung ist ungefähr folgender. Kehrmann und Wentzel haben die Bildung gefärbter Salze in der Triphenylmethanreihe auf die Entstehung einer chinoiden Gruppe zurückgeführt, der sie basische Eigenschaften zuschrieben. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Ansicht haben wir darauf die Methylgruppe in das Dibenzalaceton und das Triphenylcarbinol eingeführt, und gefunden, daß die so erhaltenen Substanzen ebenfalls gefärbte Salze liefern, jedoch dabei keinen Methylalkohol abspalten. Die Bildung einer chinoiden Gruppe schien damit ausgeschlossen. Was die Basicität des Triphenylcarbinols betrifft, so erklärten wir sie durch die von Gomberg entdeckte Fähigkeit des Triphenylmethyls, im isolierten Zustande zu existieren, und verglichen letzteres mit einem Metallatom. Das Triphenylcarbinol

---

[1]) Ber. 34, 3815 [1901].

verdankt daher seine basischen Eigenschaften einer besonderen Konfiguration des Moleküls.

In der vorliegenden Abhandlung bringen wir nun zunächst den experimentellen Beweis, daß das Triphenylcarbinol nicht nur basische Eigenschaften besitzt, sondern daß sein Hydroxyl auch nach anderen Richtungen hin chemisch aktiv ist, so daß das Verhalten der Substanz an das der Aldehyde und Ketone erinnert.

Daran knüpfen sich sehr bemerkenswerte Ergebnisse über den basisch machenden Einfluß der Methoxylgruppe, der in hohem Grade von der Stellung derselben im Benzolring abhängig ist. Es folgt dann eine Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Basicität und chemischer Aktivität bei den Derivaten des Triphenylcarbinols, und den Schluß bildet ein theoretisches Kapitel.

Was die Halochromie des Triphenyl- und des Trianisylmethans, d. h. die Fähigkeit dieser farblosen Substanzen, gefärbte Salze zu geben, betrifft, so haben wir dagegen unsere in der ersten Abhandlung mitgeteilten Beobachtungen zu korrigieren und die daraus abgeleiteten Schlüsse zurückzunehmen. Reines Triphenylmethan wird von konzentrierter Schwefelsäure nicht gefärbt[1] und ist daher nicht halochrom, und ebenso scheint das Trianisylmethan diese Eigenschaft nicht zu besitzen, da die Rotfärbung, welche auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eintritt, auf einer Oxydation zu Carbinol zu beruhen scheint. Die Verschiedenheit im Verhalten des Trianisylmethans und des Leukanilins, von der wir in der ersten Abhandlung sprachen, fällt damit fort, und die von uns geäußerte Vermutung, daß das verschiedene optische Verhalten der Lösung der beiden Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure auf einem generellen Unterschiede zwischen Ammonium- und Oxoniumsalzen beruhen könne, wird gegenstandslos.

Durch diesen Umstand wird übrigens die von uns aufgestellte Theorie der Färbung der Triphenylcarbinolsalze im wesentlichen nicht berührt, sie erleidet nur die Einschränkung, daß die Farbe erzeugende Eigenschaft nicht schon dem Triphenylmethan zukommt, sondern dem durch Ablösung des Methanwasserstoffs entstehenden Ion, welches im freien Zustande das Triphenylmethyl Gombergs darstellt. Der Unterschied zwischen den Salzen des Triphenylmethyls und denen des Dibenzalacetons ist daher, wenn letzteres wirklich bei der Salzbildung intakt bleibt, dem Unterschiede zwischen den Kalium- und den Ammoniumsalzen vergleichbar.

Erstes Kapitel.

Das Verhalten der Hydroxylgruppe im Triphenylcarbinol.

Die bisher bekannten Reaktionen des Triphenylcarbinols lassen, mit Ausnahme der leichten Reduzierbarkeit durch Zinkstaub und Eis-

[1] Ber. 35, 1754, 1811 [1902].

essig[1]), diesen Körper als ein Mittelding zwischen Alkohol und Säure erscheinen, wie folgende, von Herzig herrührende Zusammenstellung seiner Eigenschaften zeigt:

Die Substanz gibt mit Alkohol und verdünnten Säuren äußerst leicht Alkyläther, dagegen wirken Alkalien darauf nicht ein. Mit Zink und Eisessig läßt sich das Carbinol leicht zu Triphenylmethan reduzieren. Der Äthyläther wird durch verdünnte Säuren leicht verseift, ist aber gegen Alkalien vollkommen resistent. Das Acetylderivat kann durch Umkristallisieren aus Alkohol quantitativ in den Äthyläther verwandelt, letzterer durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in die Acetylverbindung übergeführt werden. Das Carbinol kann nur mit Acetylchlorid, aber nicht mit Essigsäureanhydrid acetyliert werden.

Diesen Eigenschaften des Triphenylcarbinols, welche letzteres mehr den Säuren als den Alkoholen nahestehend erscheinen lassen, ist noch hinzuzufügen, daß das Carbinol nach Knoevenagel[2]) sich unter keinen Umständen mit Phenylisocyanat verbindet, und daß das Triphenylchlormethan beim Kochen mit Wasser fast augenblicklich wie ein Säurechlorid in Carbinol und Chlorwasserstoff zerfällt.

Die leichte Reduzierbarkeit tritt aus dem Rahmen dieser Erscheinungen heraus, da uns kein Alkohol und auch keine Säure bekannt ist, welche durch kurzes Kochen mit Eisessig und Zinkstaub reduziert wird. Sie weist auf eine große chemische Aktivität hin und läßt das Triphenylcarbinol als ein Analogon der salpetrigen Säure erscheinen, welche schon durch verdünnten Jodwasserstoff zu Stickoxyd reduziert wird.

Diese Betrachtung hat uns veranlaßt, das Triphenylcarbinol in bezug auf die Aktivität seines Hydroxyls einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, deren Ergebnis unsere Vermutung in überraschender Weise bestätigt hat. Die am Schlusse dieses Kapitels gegebene Zusammenstellung des Verhaltens des Carbinols und der salpetrigen Säure zeigt eine Übereinstimmung, wie man sie in Anbetracht der ganz verschiedenen Natur dieser Verbindungen kaum für möglich halten sollte.

Triphenylcarbinol und Natriumbisulfit.

Das Carbinol verbindet sich nur langsam mit Bisulfit. Ein Gemisch von 3 g fein gepulvertem Triphenylcarbinol mit 40 ccm 35 proz. Bisulfitlösung und demselben Volumen Alkohol wurde nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure einen Monat unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Der Alkohol wurde dann mit Wasserdampf entfernt und das 0,9 g betragende, unveränderte Carbinol abfiltriert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und wiederholt mit absolutem Alkohol extrahiert. Das alkoholische Extrakt wurde nach dem Verdunsten schließlich aus heißem Wasser umkristallisiert. Man

---

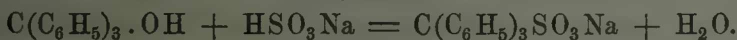
[1]) Herzig und Wengraf, Monatsh. 22, 604 [1901]. — [2]) Lieb. Ann. 297, 140 [1897].

erhält so große, glänzende Blätter des triphenylmethylsulfonsauren Natrons. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2911 g Substanz: 0,6375 g CO_2, 0,1363 g H_2O. — 0,2884 g Substanz: 0,1732 g $BaSO_4$. — 0,2400 g Substanz: 0,0444 g Na_2SO_4.

$C_{19}H_{15}SO_3Na + 2\,H_2O$.	Ber.	C 59,69,	H 4,97,	S 8,38,	Na 6,02.
	Gef.	„ 59,73,	„ 5,20,	„ 8,25,	„ 5,99.

Die Reaktion ist also im folgenden Sinne verlaufen:



$$C(C_6H_5)_3.OH + HSO_3Na = C(C_6H_5)_3SO_3Na + H_2O.$$

Das Salz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Mit Chlorbaryum gibt die Lösung einen kleinkristallinischen Niederschlag, mit Chlorcalcium farnkrautartig verwachsene Nädelchen. In neutraler und alkalischer Lösung ist das Salz sehr beständig, wird aber beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Triphenylcarbinol und schwefliger Säure zersetzt. Die freie Sulfonsäure kristallisiert aus heißem Wasser in büschelförmig verwachsenen, ziemlich schwer löslichen Nädelchen.

Triphenylcarbinol und Anilin.

Bei kurzem Kochen einer mit Anilin versetzten Eisessiglösung des Carbinols bildet sich das Anilid, welches schon von Elbs [1]), sowie Hemilian und Silberstein [2]) durch Einwirkung von Anilin auf Triphenylbrommethan dargestellt worden ist.

5 g Carbinol, 10 g Anilin und 25 g Eisessig wurden 5 Minuten lang gekocht, dann mit Wasser gefällt, mit Äther aufgenommen und dieser erst mit Essigsäure, dann mit Natronlauge gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine kristallinische Masse, die wiederholt aus Alkohol umkristallisiert wurde.

0,3052 g Substanz: 0,9996 g CO_2, 0,1754 g H_2O. — 0,3261 g Substanz: 13 ccm N (22°, 713 mm).

$C_{25}H_{21}N$.	Ber.	C 89,56,	H 6,27,	N 4,18.
	Gef.	„ 89,32,	„ 6,39,	„ 4,25.

Die Reaktion ist also in folgendem Sinne verlaufen:



$$C(C_6H_5)_3.OH + NH_2.C_6H_5 = C(C_6H_5)_3.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Die Substanz schmolz bei 149 bis 150°; Elbs gibt 146°, Hemilian 144,5° an, während Gomberg [3]) denselben Schmelzpunkt fand wie wir.

Erhitzt man das Carbinol längere Zeit mit Anilin und Eisessig, so entsteht eine andere, ebenfalls kristallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 224 bis 226°, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Triphenylcarbinol und Phenylhydrazin.

Läßt man eine mit Phenylhydrazin versetzte Eisessiglösung des Carbinols in einem offenen Kolben eine Woche lang stehen, so scheiden

---

[1]) Ber. 17, 703 [1884]. — [2]) Ber. 17, 746 [1884]. — [3]) Ber. 35, 1822 [1902].

sich große, gelbe, glänzende Kristalle ab, die aus Äther umkristallisiert wurden. Die Substanz schmilzt bei 108,5° unter stürmischer Gasentwickelung. Diese Eigenschaften machen es wahrscheinlich, daß der Körper mit dem Triphenylmethylazobenzol Gombergs[1]) identisch ist, das dieser Forscher durch Einwirkung von Triphenylbrommethan auf Phenylhydrazin gewonnen hat. Gomberg erhielt auf diesem Wege zunächst die Hydrazoverbindung, welche sich schon an der Luft zur Azoverbindung oxydierte.

Für letztere fand er den Schmelzpunkt 111°. Der von uns niedriger gefundene Schmelzpunkt scheint von einem Gehalt an unverändertem Triphenylcarbinol herzurühren, da die Stickstoffbestimmung einen um 1 Proz. zu niedrigen Stickstoffgehalt ergab.

Triphenylcarbinol und Hydroxylamin.

Das Carbinol wirkt leicht auf Hydroxylamin ein, indessen scheint die Reaktion keine einfache zu sein. Als das Carbinol mit essigsaurem Hydroxylamin, welches durch Behandeln von salzsaurem Hydroxylamin mit einer Lösung von Kaliumacetat in Eisessig und Abfiltrieren des gebildeten Chlorkaliums dargestellt war, eine Woche stehen gelassen wurde, schieden sich ziemlich große Blätter aus, die aus Chloroformlösung mit Methylalkohol gefällt wurden. Die Analyse der bei 182 bis 184° schmelzenden Verbindung ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{38}H_{32}NO_2$ führen. Da die Untersuchung dieser Substanz noch nicht beendet ist, begnügen wir uns hier damit, zu konstatieren, daß Hydroxylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Carbinol einwirkt. In der Mutterlauge finden sich noch andere Körper.

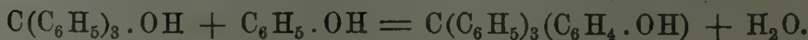
Triphenylcarbinol und Phenol.

3 g Carbinol und 9 g Phenol wurden in 90 g Eisessig gelöst und 15 g konzentrierte Schwefelsäure zugetropft. Nach wenigen Stunden begann die braune Lösung Kristalle abzuscheiden. Als diese sich nach einigen Tagen nicht mehr vermehrten, wurde die Masse mit Wasser versetzt und das Produkt nach dem Trocknen aus Eisessig umkristallisiert. Die so erhaltene Substanz bildet Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 282°. Sie ist schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, am leichtesten noch in siedendem Benzol, Chloroform und Eisessig.

0,2546 g Substanz: 0,8312 g CO_2, 0,1382 g H_2O.

$C_{25}H_{20}O$. Ber. C 89,29, H 5,95.
Gef. „ 89,04, „ 6,03.

Die Substanz ist also nach folgender Gleichung entstanden:



$$C(C_6H_5)_3 . OH + C_6H_5 . OH = C(C_6H_5)_3(C_6H_4 . OH) + H_2O.$$

[1]) Ber. 30, 2044 [1897].

Das Oxytetraphenylmethan ist ein Hydroxylderivat des von Gomberg durch Erhitzen der Benzolazoverbindung in geringer Menge erhaltenen Tetraphenylmethans. Die beschriebene Bildung des Oxytetraphenylmethans ist bemerkenswert, weil man auf diesem Wege ein Derivat des Kohlenwasserstoffs von Gomberg in quantitativer Ausbeute erhält.

Das Oxytetraphenylmethan verhält sich wie ein Phenol. Versetzt man die ätherische Lösung mit Kalilauge, so scheiden sich Nadeln des in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen Kaliumsalzes ab. Das Oxytetraphenylmethan sublimiert beim Erhitzen unzersetzt in konzentrisch vereinigten Nadeln.

Triphenylcarbinol und Anisol.

Die Darstellung geschah genau wie bei der Verbindung mit Phenol. Schon nach einem Tage begann die Abscheidung von Kristallen, die nach 5 Tagen beendet war. Zur Reinigung wurde das mit Wasser versetzte, mit Äther aufgenommene Produkt nach dem Waschen mit Dampf vom überschüssigen Anisol befreit und aus Chloroformlösung mit Methylalkohol gefällt. Das Triphenyl-p-anisylmethan kristallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 194°, es ist in Lösungsmitteln etwas leichter löslich als die Phenolverbindung.

0,2497 g Substanz: 0,8135 g CO_2, 0,1405 g H_2O.

$C_{26}H_{22}O$.	Ber.	C 89,14,	H 6,29.
	Gef.	„ 88,85,	„ 6,25.

Die in den vorstehend beschriebenen Reaktionen zutage tretende starke Aktivität des Triphenylcarbinols, welche bei den aliphatischen, tertiären Alkoholen nicht beobachtet wird, kommt übrigens nicht erst beim Eintritt des dritten Phenyls in das Carbinol zum Vorschein, sondern findet sich, wenn auch in schwächerem Grade, schon bei dem Monophenyl- und dem Diphenylcarbinol. So gibt ersteres, der Benzylalkohol, mit Benzol und konzentrierter Schwefelsäure Diphenylmethan, und die Fähigkeit des letzteren, des Benzhydrols, auf verschiedene Substanzen einzuwirken, ist allgemein bekannt.

Was die Erklärung der Aktivität des Triphenylcarbinols betrifft, so verweisen wir auf das theoretische Schlußkapitel. Es wird dort gezeigt werden, daß dieselbe nicht auf einer tautomeren Umlagerung oder auf der Mitwirkung einer einzelnen Phenylgruppe beruht, sondern daß sie der Hydroxylgruppe ihren Ursprung verdankt, welche durch den ganzen mit ihr in Verbindung stehenden Komplex aktiviert wird.

In der Einleitung zu diesem Kapitel haben wir das Triphenylcarbinol der salpetrigen Säure zur Seite gestellt. Wie ähnlich sich diese beiden Körper verhalten, geht aus folgender Tabelle hervor:

1. Das Triphenylmethyl Gombergs entspricht dem Stickoxyd.

2. Das Triphenylcarbinol esterifiziert sich leicht mit Alkoholen wie die salpetrige Säure.

3. Die Verbindung des Carbinols mit konzentrierter Schwefelsäure ist wahrscheinlich den Bleikammerkristallen entsprechend.

4. Wie Nitrosylchlorid, so verbindet sich auch das Triphenylchlormethan mit Metallchloriden zu Doppelsalzen.

5. Triphenylcarbinol und salpetrige Säure verbinden sich mit schwefliger Säure zu Sulfonsäuren.

6. Triphenylcarbinol gibt mit Anilin ein Anilid, wie die salpetrige Säure mit sekundären Basen Nitrosamine.

7. Salpetrige Säure liefert mit Phenolen unter Wasserabspaltung Nitrosophenole, das Carbinol Oxytetraphenylmethan.

Zweites Kapitel.

Die Basicität der methoxylierten Derivate des Dibenzalacetons und des Triphenylcarbinols.

In dem vorhergehenden Kapitel haben wir gezeigt, daß das Hydroxyl im Triphenylcarbinol eine große chemische Aktivität besitzt. Ferner haben wir in der ersten Abhandlung den Beweis erbracht, daß das Carbinol eine schwache Base ist, indem wir es durch Einführung von drei Methoxylgruppen in der Parastellung in eine ziemlich starke Base verwandelten. In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, ob diese gesteigerte Basicität nur von dem Vorhandensein der Methoxylgruppen oder zugleich auch von ihrer Stellung abhängt. Als Vorarbeit haben wir die methoxylierten Derivate des Dibenzalacetons in bezug auf ihre Basicität mit dem letzteren verglichen.

Im folgenden sollen die Derivate des Dibenzalacetons und des Triphenylcarbinols so bezeichnet werden, daß nur die Stellung der Methoxylgruppen angegeben wird. Wir haben die Stärke der Basicität folgender Verbindungen untersucht:

Gruppe des Dibenzalacetons:

Dibenzalaceton, mono-p-; p-p-; o-o-; m-m-.

Gruppe des Triphenylcarbinols.

Triphenylcarbinol, mono-p-; di-p-; p-p-p-; o-o-o-; m-m-m-; p-o-o-.

Die Methode gründet sich darauf, daß die gefärbten Lösungen der Substanzen in Eisessig-Schwefelsäure durch verschieden große Mengen von verdünntem Alkohol entfärbt werden. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden äquimolekulare Mengen (0,1 g Trianisylcarbinol, 0,0743 g Triphenylcarbinol usw. — 0,1 g Dianisalaceton, 0,0796 g Dibenzalaceton usw.) in 5 ccm Eisessig aufgelöst und mit 1 ccm einer

10 proz. Lösung von konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig versetzt. Dann wurde aus einer Bürette 75 proz. Alkohol zugesetzt, bis die Flüssigkeit nahezu die Farbe der ursprünglichen Substanz in Eisessig-Alkohol angenommen hatte, d. h. bis das schwefelsaure Salz vollständig hydrolysiert war. Da der Endpunkt der Reaktion schwer genau zu beobachten ist, können die erhaltenen Zahlen nur als grobe Annäherungen gelten. Die Differenzen sind aber so groß, daß man doch ein klares Bild von dem Verhältnis der Basicität erhält.

Gruppe des Dibenzalacetons.

	Dibenzal-aceton	mono-p-	p-p-	o-o-	m-m-
Farbe der Lösung nach dem Zusatz der Schwefelsäure	hell-orange	dunkel-orange-rot	dunkel-blut-rot mit viel auskristalli-siertem Sulfat	blutrot	orangerot
Verbrauchte Alkoholmenge pro mg-Molekül Substanz	16,9 ccm	66,1 ccm	227,6 ccm	62,5 ccm	21,0 ccm
Basicität, Dibenzal-aceton = 1 gesetzt	1	3,9	13,5	3,7	1,2

Gruppe des Triphenylcarbinols.

	Tri-phenyl-carbinol	mono-p-	di-p-	p-p-p-	o-o-o-	m-m-m-	p-o-o-
Farbe der Lösung nach dem Zusatz der Schwefelsäure	citronen-gelb	orange	rot-orange	orange-rot	intensiv blau-violett	hell-kirsch-rot	intensiv kirsch-rot
Verbrauchte Alkoholmenge pro mg-Molekül Substanz	4,3 ccm	26,9 ccm	146,1 ccm	1230 ccm	32,5 ccm	7,2 ccm	117,6 ccm
Basicität, Triphenylcarbinol = 1 gesetzt	1	6,3	34,0	286	7,6	1,7	27,3

Wenn man die verbrauchte Alkoholmenge als Maß der Basicität annimmt, so ergeben sich aus der ersten Tabelle für das Verhältnis Dibenzalceton : mono-p- : p-p- die Zahlen 1 : 3,9 : 13,5. Es geht daraus hervor, daß der Vorgang kein additiver ist, weil sonst das Verhältnis 1 : 3,9 : 6,8 sein würde, wenn die Zunahme der Basicität beim Ersatz von einer Phenyl- durch die Anisylgruppe immer die gleiche wäre, also 2,9 betrüge. Die erhaltenen Zahlen nähern sich vielmehr der Potenzenreihe:

Gefunden: 1 : 3,9 : 13,5.

Nach dem Potenzengesetz berechnet: 1 : 3,9 : 15,2.

In bezug auf den Einfluß der Stellung der Methoxylgruppe ergibt sich, daß dieselbe in der p-Stellung am stärksten, in der m-Stellung am schwächsten wirkt.

Dibenzalaceton: m-m- : o-o- : p-p- = 1 : 1,2 : 3,6 : 13,5.

Aus der zweiten Tabelle folgt für das Triphenylcarbinol, daß beim Ersatz einer Phenyl- durch die p-Anisylgruppe die Basicität ebenfalls nach dem Potenzengesetz steigt:

Triphenylcarbinol: mono-p- : di-p- : p-p-p- = 1 : 6,3 : 34,0 : 286.

Nach dem Potenzengesetz berechnet: 1 : 6,5 : 42,2 : 275.

In der berechneten Kolumne haben wir die Zahl 6,5 anstatt 6,3 eingesetzt, weil diese Zahl mit den gefundenen Werten besser übereinstimmt.

Was den Einfluß der Stellung der Methoxylgruppe betrifft, so ergibt sich folgendes Verhältnis:

Triphenylcarbinol: m-m-m- : o-o-o- : p-p-p- = 1 : 1,7 : 7,6 : 286.

Die verhältnismäßig enorme Basicität der Tri-p-verbindung erklärt sich nach dem Potenzengesetz sehr einfach.

Um die Probe auf die Richtigkeit des Potenzengesetzes zu machen, haben wir die p-o-o-Verbindung dargestellt und ihre Basicität gemessen. Dieselbe war 27,3 mal größer als die des Triphenylcarbinols. Um die Vermehrung der Basicität durch den Eintritt einer Methoxylgruppe in der o-Stellung zu ermitteln, braucht man dem Potenzengesetz zufolge nur die dritte Wurzel aus der Zahl auszuziehen, welche der Basicität der Tri-o-verbindung entspricht. Diese beträgt 1,97. Hierdurch berechnet sich für die Basicität der p-o-o-Verbindung:

Ber. 6,5 . 1,97 . 1,97 = 25,2; gef. 27,3.

Das Potenzengesetz hat sich also in diesem Falle bewährt. Wollte man eine weitere Kontrolle haben, so brauchte man, außer den von uns untersuchten Derivaten des Triphenylcarbinols, nur die dreizehn noch fehlenden darzustellen, was nach den angegebenen Methoden gar keine Schwierigkeiten hat.

Bemerkenswert ist endlich noch, daß die Einführung einer Methoxylgruppe in der Parastellung die Basicität des Dibenzalacetons weniger steigert als die des Triphenylcarbinols, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Dibenzalaceton: mono-p- : di-p- = 1 : 3,9 : 13,5.

Triphenylcarbinol: mono-p- : di-p- = 1 : 6,3 : 34,0.

Es dürfte dies vielleicht so zu erklären sein, daß bei dem Triphenylcarbinol sich der basisch machende Einfluß der p-Methoxylgruppe auf ein Kohlenstoffatom konzentriert, während sich derselbe in dem Dibenzalcetonderivat auf einen größeren Komplex verteilt.

Experimentelles.

a) Abkömmlinge des Dibenzalacetons.

Von den vier in Frage kommenden Verbindungen des Dibenzalacetons haben wir das Di-p-anisalaceton in der ersten Mitteilung (S. 869) beschrieben. Die Di-o-verbindung ist zuerst von Petrenko-Kritschenko[1]) durch Behandlung des aus Methylsalicylaldehyd und Acetondicarbonsäure erhaltenen Di-o-methoxyldiphenyltetrahydropyrons mit Salzsäure gewonnen und ganz kurz beschrieben worden. Die Di-m-verbindung und die Mono-p-verbindung sind neu.

Benzal-p-anisalaceton (p-Methoxydibenzalaceton).

Die Verbindung bildet sich mit großer Leichtigkeit, wenn man nach der Claisenschen Methode eine verdünnt-alkoholische Lösung gleicher Moleküle Benzalaceton und p-Anisaldehyd mit wenig Natronlauge versetzt. Das zuerst ausfallende Öl erstarrt nach kurzer Zeit. Nach 12stündigem Stehen wurde die Substanz in gewohnter Weise isoliert und aus Methylalkohol umkristallisiert.

0,2212 g Substanz: 0,6617 g CO_2, 0,1221 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81,82, H 6,06.
Gef. „ 81,58, „ 6,13.

Der Körper kristallisiert in warzenförmig vereinigten gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 96,5°. Er ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von kalten Alkoholen und Ligroin.

Di-o-anisalaceton.

Das Di-o-anisalaceton wurde ebenfalls nach der Methode von Claisen aus Aceton und Methylsalicylaldehyd (o-Anisaldehyd) dargestellt. Zur Gewinnung des letzteren bedienten wir uns, wie in allen ähnlichen Fällen, des Dimethylsulfats. Salicylaldehyd wurde mit der äquivalenten Menge doppelt normaler Kalilauge und etwas mehr als 1 Mol. Dimethylsulfat bei 30 bis 40° geschüttelt, bis die Lösung farblos geworden war, was nach etwa $^1/_4$ Stunde eintrat. Dann wurde $^1/_2$ Mol. Kalilauge und die entsprechende Menge Dimethylsulfat zugefügt, geschüttelt, und dies mit abnehmenden Mengen wiederholt, bis die Lösung sich auf Zusatz von Alkali nicht mehr erheblich gelb färbte. Zum Schluß schüttelt man mit einem kleinen Überschuß von Kalilauge so lange, bis kein Dimethylsulfat mehr vorhanden ist, was leicht durch Aufkochen einer mit Äther isolierten Probe mit alkoholischem Kali, Eindampfen mit starker Salzsäure und Prüfung mit Chlorbaryum ermittelt wird. Der methylierte Aldehyd wurde dann mit Äther auf-

[1]) Ber. 31, 1508 [1898].

genommen, einige Male mit Natronlauge ausgeschüttelt und wie gewöhnlich weiter behandelt. Er siedete unter 12 mm Druck bei 114 bis 115°.

Zur Darstellung des Dianisalacetons wurde zuerst das Monoanisalaceton aus dem Aldehyd mit einem großen Überschuß von Aceton bereitet. Dieses schied sich ölig ab und wurde nicht weiter gereinigt. Bei der Behandlung mit einem zweiten Mol.-Gew. o-Anisaldehyd und stark verdünnter, alkoholisch-wässeriger Natronlauge schied sich das Dianisalaceton als ein in kurzer Zeit kristallinisch erstarrendes Öl ab.

Das Di-o-anisalaceton kristallisiert aus verschiedenen Lösungsmitteln in leuchtend gelben, rhombischen Blättern vom Schmelzpunkt 125° (Petrenko-Kritschenko 123°). Zur Analyse wurde die Substanz in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt.

0,2779 g Substanz: 0,7883 g CO_2, 0,1540 g H_2O.
$C_{19}H_{18}O_3$. Ber. C 77,55, H 6,12.
Gef. „ 77,36, „ 6,16.

Di-m-anisalaceton.

Die m-Verbindung besitzt ein viel geringeres Kristallisationsvermögen als die o- und p-Isomeren. Es empfiehlt sich daher, das Mono-m-anisalaceton vor der weiteren Verarbeitung durch fraktionierte Destillation zu reinigen. Im weiteren wurde verfahren wie oben. Der m-Oxybenzaldehyd wurde nach der Tiemannschen[1]) Methode aus m-Nitrobenzaldehyd dargestellt und wie oben beschrieben methyliert. Der m-Anisaldehyd ist schon von Tiemann beschrieben worden (l. c. S. 2048).

Da das als Öl abgeschiedene Dianisalaceton auf keine Weise zum Kristallisieren zu bringen war, reinigten wir es durch Überführung in das jodwasserstoffsaure Salz. Zur Darstellung des letzteren wurde die Benzollösung der rohen Substanz mit so viel wässeriger Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,7 geschüttelt, bis eine abfiltrierte Probe der Benzollösung mit Jodwasserstoffsäure nicht mehr die schwarzen Kristalle des Jodhydrats abschied. Die abgesaugten Kristalle wurden darauf mit Benzol gewaschen, in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Bisulfit und Natronlauge behandelt. Das ätherische Extrakt liefert dann mit Methylalkohol langsam Kristalle. Zur Analyse wurde die Substanz in wenig Chloroform gelöst und auf Zusatz von Methylalkohol in Eiswasser gestellt. Sie kristallisiert dann in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 52 bis 54°.

0,1936 g Substanz: 0,5489 g CO_2, 0,1078 g H_2O.
$C_{19}H_{18}O_3$. Ber. C 77,55, H 6,12.
Gef. „ 77,32, „ 6,19.

Die Substanz ist in allen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroin; sie ist weniger stark gelb gefärbt als die o-Verbindung.

---

[1]) Ber. 15, 2045 [1882].

Gegen Säuren verhalten sich das Dibenzalaceton und die Methoxylderivate desselben ganz ähnlich. Das Dibenzalaceton und das Di-m-anisalaceton geben mit Chlorwasserstoff nur dann die roten, kristallinischen Salze, wenn man mit trockenem Chlorwasserstoff und Äther arbeitet, das Di-o-anisalaceton und das Benzal-p-anisalaceton dagegen schon bei Anwendung von konzentrierter, wässeriger Salzsäure und Eisessig, das Di-p-anisalaceton tut dies noch leichter. Mit wässeriger Jodwasserstoffsäure geben die Eisessiglösungen sämtlicher fünf Verbindungen die schwarzen Jodhydrate in Form von mehr oder weniger feinen Nadeln.

b) Abkömmlinge des Triphenylcarbinols.

Die zu diesen Versuchen notwendigen Methoxylderivate des Triphenylcarbinols haben wir nach der ausgezeichneten Methode von Grignard [1]) dargestellt, welcher das Triphenylcarbinol durch Behandlung von Benzoesäuremethylester mit der Magnesiumverbindung des Brombenzols in sehr guter Ausbeute erhalten hat. Das Tri-p-anisylcarbinol ist schon in der ersten Mitteilung beschrieben worden.

Tri-o-anisylcarbinol.

Das zu der Darstellung dieses Körpers notwendige o-Jodanisol wurde aus o-Anisidin nach der bekannten Methode durch Diazotieren gewonnen. Das o-Jodanisol ist schon von Reverdin [2]), Hirtz [3]), sowie Jannasch und Hinterskirch [4]) beschrieben worden.

Der Salicylsäuredimethyläther (o-Anissäuremethylester) wurde aus dem käuflichen Monomethylester durch Behandlung mit Dimethylsulfat nach der oben angegebenen Methode dargestellt.

Nach dem Vorgange von Grignard wurde zur Darstellung des Carbinols folgendermaßen verfahren. In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 5,82 g Magnesiumspäne mit 250 g trockenem Äther übergossen und 65 g Jodanisol in folgender Weise hinzugefügt. Zur Einleitung der Reaktion läßt man etwa den zehnten Teil der Substanz zufließen, setzt etwas Jod hinzu und erhält den Äther im Sieden, bis die Flüssigkeit farblos geworden und sich weiße Flocken abgeschieden haben, was in der Regel 2 Stunden erfordert. Dann wird das übrige Jodanisol portionenweise derart zugesetzt, daß die Flüssigkeit von selbst in schwachem Sieden bleibt. Schließlich wird im Ölbade bis zur vollständigen Auflösung des Magnesiums erwärmt, was etwa 3 Stunden in Anspruch nimmt. Hierauf werden 15,6 g o-Anissäuremethylester tropfenweise zugegeben. Jeder Tropfen bewirkt starke Erwärmung unter Abscheidung einer festen Substanz. Schließlich wurde noch einige Stunden zum Sieden erhitzt. Die Zersetzung der Masse erfolgte durch

[1]) Compt. rend. **132**, 1182 [1901]. — [2]) Ber. **29**, 997 [1896]. — [3]) Ber. **29**, 1409 [1896]. — [4]) Ber. **31**, 1710 [1898].

allmählichen Zusatz von Wasser und Essigsäure; die ausgeschiedene pulverige Substanz wurde abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und aus Chloroformlösung durch Methylalkohol ausgefällt.

Das so erhaltene Tri-o-anisylcarbinol bildet farblose, glänzende, längliche Tafeln vom Schmelzpunkt 181°. Es ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Eisessig, in Alkoholen sehr schwer löslich. Die Eisessiglösung ist in der Hitze violett gefärbt, in der Kälte farblos, durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie intensiv blauviolett gefärbt. Die Ausbeute betrug 21 g, also 65 Proz. der aus der Menge des angewendeten Salicylsäuredimethyläthers berechneten.

0,2314 g Substanz: 0,6377 g CO_2, 0,1348 g H_2O.
$C_{22}H_{22}O_4$. Ber. C 75,43, H 6,29.
Gef. „ 75,16, „ 6,47.

Tri-m-anisylcarbinol.

Zur Darstellung dieses Körpers dienten der Methylester der m-Anissäure und das m-Jodanisol.

m-Jodanisol. Das m-Jodanisol ist schon von Hirtz [1]) durch Behandlung der Diazoverbindung des m-Nitranilins mit Jodwasserstoff und Ersatz der Nitrogruppe im Jodnitrobenzol durch Methoxyl in der üblichen Weise erhalten worden. Wir verwandelten das m-Nitranilin nach der Vorschrift von Bantlin [2]) zuerst in das Nitrophenol, methylierten dieses mit Methylsulfat, reduzierten, diazotierten und behandelten schließlich mit Jodwasserstoff. Bei dieser Darstellungsmethode ist ein Übelstand, daß die Salze des m-Anisyldiazoniums sehr unbeständig sind; man muß deshalb die Lösung der Diazosubstanz aus einem Kältegemisch in die warme Jodwasserstofflösung einfließen lassen. Im übrigen wurde diese Operation nach der Vorschrift von Ullmann [3]) ausgeführt. Das m-Jodanisol wurde nach dem Übertreiben mit Wasserdampf als beinahe farbloses, bei 110 bis 110,5° unter 11 mm Druck siedendes Öl erhalten. Hirtz gibt den Siedepunkt 244 bis 245° korr. unter gewöhnlichem Druck an.

0,2151 g Substanz: 0,2176 g AgJ.
C_7H_7OJ. Ber. J 54,27. Gef. J 54,67.

m-Anissäuremethylester. Dieser Körper ist von Hübner [4]) durch Esterifikation von m-Anissäure dargestellt worden. Wir verfuhren umgekehrt, esterifizierten m-Oxybenzoesäure und methylierten den Ester mit Methylsulfat. Der Dimethyläther ist ein Öl, welches bei 239 bis 241° unkorr. unter 718 mm Druck siedet; Hübner gibt den Siedepunkt 236 bis 238° an. Da der m-Oxybenzoesäuremethylester zwar von Wegscheider [5]) dargestellt, aber nicht analysiert worden ist, haben wir eine Analyse ausgeführt.

---

[1]) Ber. 29, 1409 [1896]. — [2]) Ber. 11, 2100 [1878]. — [3]) Ber. 29, 1880 [1896]. — [4]) Monatsh. f. Chem. 15, 720 [1894]. — [5]) Monatsh. f. Chem. 21, 651 [1900].

0,2811 g Substanz: 0,6515 g CO_2, 0,1322 g H_2O.

$C_8H_8O_3$. Ber. C 63,16, H 5,26.
Gef. „ 63,21, „ 5,23.

Wir fanden den Schmelzpunkt bei 71,5°, Wegscheider gibt 69° an. Den Siedepunkt fanden wir bei 280 bis 280,5° unter 709 mm Druck.

Tri-m-anisylcarbinol. Zur Darstellung dieses Körpers wurde genau so verfahren, wie es bei der o-Verbindung angegeben ist. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt mit Wasser und Schwefelsäure behandelt und mit Äther aufgenommen. Die flüchtigen Beimengungen wurden darauf mit Wasserdampf entfernt, der Rückstand mit Äther übergossen und stehen gelassen. Die so erhaltenen Kristalle wurden wiederholt aus heißem Alkohol umkristallisiert. Die Substanz kristallisiert in Täfelchen vom Schmelzpunkt 119,5°. Sie ist etwas leichter löslich als die Tri-o-verbindung.

0,2706 g Substanz: 0,7467 g CO_2, 0,1532 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_4$. Ber. C 75,43, H 6,29.
Gef. „ 75,26, „ 6,29.

In Eisessig ist das Tri-m-anisylcarbinol farblos löslich, die Lösung färbt sich auch nicht beim Erhitzen, wie die des Tri-o-anisylcarbinols, wohl infolge der geringeren Basicität. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie aber weinrot gefärbt.

o-o-p-Trianisylcarbinol.

Die Darstellung geschah in der beschriebenen Weise aus o-Jodanisol und p-Anissäuremethylester. Die Substanz kristallisierte nach der Entfernung der flüchtigen Verunreinigungen beim Übergießen mit Äther und wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol, worin sie schwer löslich ist, gereinigt. Sie kristallisiert in großen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 109 bis 110°. In Eisessig löst sie sich bereits in der Kälte mit kirschroter Farbe, deren Intensität beim Erhitzen zunimmt. Man kann daraus schon ungefähr die Stärke der Basicität ersehen, da die Tri-o-verbindung sich in kaltem Eisessig farblos löst.

0,2663 g Substanz: 0,7362 g CO_2, 0,1528 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_4$. Ber. C 75,43, H 6,29.
Gef. „ 75,40, „ 6,38.

Diphenyl-p-anisylcarbinol.

Zur Darstellung dieses Körpers ließen wir nach Grignards Methode die Magnesiumverbindung des Brombenzols auf p-Anissäuremethylester in der oben beschriebenen Weise einwirken. Die Substanz kristallisiert schwierig und ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslich. Um sie kristallisiert zu erhalten, wurde die ätherische Lösung in einem offenen Kolben stehen gelassen, bis sich an den Wänden oberhalb der Flüssigkeit Kristalle bildeten, dann wurde Ligroin bis zur beginnenden Trübung zugesetzt und die Flüssigkeit mit den Kristallen

geimpft. Allmählich scheidet sich die Substanz dann beim Verdunsten des Lösungsmittels in Kristallkrusten ab, die zur Reinigung aus Äther-Ligroin umkristallisiert werden. Das Carbinol kristallisiert in zu Krusten verwachsenen Prismen vom Schmelzpunkt 58 bis 61°. Gegen Eisessig verhält es sich wie die Tri-o-verbindung, in der Kälte löst es sich farblos, in der Wärme mit orange Farbe.

0,2528 g Substanz: 0,7639 g CO_2, 0,1447 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_2$. Ber. C 82,76, H 6,21.
Gef. „ 82,41, „ 6,36.

Phenyldi-p-anisylcarbinol.

Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindung werden an anderer Stelle beschrieben werden. In Eisessig ist dieses Carbinol schon in der Kälte mit orange Farbe löslich.

Drittes Kapitel.

Mit der Steigerung der Basicität ist auch eine Zunahme der chemischen Aktivität der Hydroxylgruppen in den Carbinolen verbunden.

Nachdem jetzt nachgewiesen ist, daß die Steigerung der Basicität von der Anwesenheit der Methoxylgruppe herrührt, welche in der p-Stellung am stärksten, in der m-Stellung am wenigsten wirkt, bleibt noch die Frage zu erörtern, ob die Steigerung der Basicität auch eine Zunahme der Aktivität zur Folge hat. Von vornherein kann man hierüber nichts Bestimmtes aussagen, da alle Körper vom Typus des Tetramethylammoniumhydroxyds zwar sehr stark basisch sind, aber im übrigen keine Aktivität des Hydroxyls zeigen. Die in diesem Kapitel niedergelegten Erfahrungen haben nun gezeigt, daß in der Tat die Steigerung der Aktivität mit derjenigen der Basicität Hand in Hand geht. Das Trianisylcarbinol hat daher in dieser Beziehung eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Diazobenzol. Bekanntlich hat man letzterer Substanz verschiedene Formeln gegeben, die nach dem Stande unserer Kenntnisse dem Verhalten angepaßt sind. Es bleibt abzuwarten, ob die Analogie dieses Körpers mit den Trianisylcarbinolen nicht eine Revision dieses Kapitels notwendig macht, da bei letzteren nicht an eine Umlagerung, wie sie beim Diazobenzol angenommen wird, gedacht werden kann.

Versuche in dieser Richtung sind hauptsächlich nur mit dem Tri-p-anisylcarbinol angestellt worden.

Reduktion.

Während Herzig (l. c.) angibt, daß Triphenylcarbinol durch Erhitzen mit Eisessig und Zinkstaub sehr leicht zur Methanverbindung reduziert wird, haben wir gefunden, daß das Tri-p-anisylcarbinol unter

gleichen Bedingungen noch viel leichter in das Methanderivat übergeht. — Zahlenverhältnisse können wir indessen nicht angeben.

Tri-p-anisylmethylsulfonsäure.

Oben ist gezeigt worden, daß Triphenylcarbinol mit Natriumbisulfit triphenylmethylsulfonsaures Natrium gibt. Während diese Reaktion aber äußerst langsam erfolgt und erst nach Wochen beendigt ist, verläuft sie beim Tri-p-anisylcarbinol beinahe momentan.

2 g Tri-p-anisylcarbinol, 10 g Alkohol und 10 g konzentrierte Bisulfitlösung wurden zusammengebracht und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugefügt. Es tritt hierbei Rotfärbung ein, die aber nach ganz kurzer Zeit wieder verschwindet. Auf Zusatz von 25 ccm Wasser löste sich alles klar auf. Hierauf wurde Natronlauge bis zur beginnenden Trübung zugesetzt und die Flüssigkeit mit Eis gekühlt, wobei das Natriumsalz in langen Blättern auskristallisierte. Die abgesaugten Kristalle wurden darauf zur Entfernung von anhaftender Natronlauge mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, auf Ton getrocknet und mit absolutem Alkohol extrahiert. Das Extrakt wurde im Vakuum eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und letzteres in einem Schälchen über konzentrierter Schwefelsäure eingedampft. Das Natriumsalz scheidet sich dabei in großen, farblosen Blättern ab, die nach dem Trocknen im Vakuum über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz analysiert wurden.

Die Analyse führte zu der Formel:



$$C(C_6H_4 . OCH_3)_3 . SO_3Na + \frac{1}{2} H_2O.$$

0,2419 g Substanz: 0,5251 g CO_2, 0,1144 g H_2O. — 0,2374 g Substanz: 0,1220 g $BaSO_4$. — 0,2184 g Substanz: 0,0347 g Na_2SO_4.

$C_{22}H_{21}O_6SNa + \frac{1}{2} H_2O$.	Ber.	C 59,33,	H 4,94,	S 7,19,	Na 5,17.
	Gef.	„ 59,20,	„ 5,25,	„ 7,06,	„ 5,15.

Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und färbt sich im trockenen Zustande, namentlich im Licht, schnell rötlich. Auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässerigen Lösung scheiden sich schwer lösliche, lange Blätter des Baryumsalzes ab. Versetzt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein rotes Öl ab, das sich beim Erwärmen in Trianisylcarbinol, welches durch Schmelzpunkt und Analyse identifiziert wurde, verwandelt. Das Verhalten dieser Sulfonsäure entspricht also ganz dem der Triphenylmethylsulfonsäure.

Tri-p-anisylacetonitril.

Das Triphenylacetonitril ist von E. und O. Fischer[1]) durch Erhitzen des Triphenylchlormethans mit Cyanquecksilber erhalten worden. Das Trianisylcarbinol wirkt sehr leicht auf Blausäure ein.

---

[1]) Lieb. Ann. **194**, 260 [1878].

Eine ätherische Lösung von Tri-p-anisylcarbinol wurde mit konzentrierter Cyankaliumlösung zusammengebracht und konzentrierte Salzsäure tropfenweise unter Umschütteln zugefügt. Jeder Tropfen erzeugt Rotfärbung, die aber sofort wieder verschwindet. Als nur noch Orangefärbung eintrat, wurde der Äther mit Natronlauge gewaschen, verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Die Substanz bildet farblose, lange, rechteckige Blätter vom Schmelzpunkt 128,5 bis 129⁰. Sie ist in kaltem Alkohol und Ligroin schwer, in anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,2934 g Substanz: 11,0 ccm N (21°, 713 mm).

$C_{23}H_{31}NO_3$. Ber. N 3,90. Gef. N 4,02.

Salzsäure wirkt auf die Substanz nicht ein, konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit intensiv blauer Farbe, welche aber von einer Zersetzung herrührt, da die wieder abgeschiedene Substanz jetzt auch von Salzsäure mit blauer Farbe gelöst wird.

Tri-p-anisylcarbinol und Anilin.

Triphenylchlormethan gibt mit einer ätherischen Anilinlösung bekanntlich Triphenylmethylanilid und salzsaures Anilin. Das weiter unten beschriebene Trianisylchlormethan liefert mit ätherischer Anilinlösung ebenfalls salzsaures Anilin; wir waren aber nicht imstande, das Anilid in kristallisierter Form zu erhalten. Beim Erhitzen des Trianisylcarbinols mit Anilin und Eisessig wird offenbar auch, ebenso wie bei Anwendung des Triphenylcarbinols, zunächst das Anilid gebildet. Die Reaktion geht in diesem Falle aber weiter unter Bildung eines blauen Farbstoffes. Der Vorgang, der hier stattfindet, entspricht offenbar der Bildung des phenylierten Rosanilins beim Erhitzen des letzteren mit Anilin und Benzoesäure. In der Tat erwies sich die Benzoesäure auch in dem vorliegenden Fall als besonders geeignet. Erhitzt man das Trianisylcarbinol mit Anilin und Benzoesäure, so färbt sich die Flüssigkeit nach ganz kurzer Zeit intensiv blau und enthält einen Farbstoff, der wahrscheinlich Triphenylpararosanilin ist.

Wir stellen uns den dabei stattfindenden Vorgang folgendermaßen vor:

Zuerst bildet sich das Anilid, da die einzige aktive Gruppe im Trianisylcarbinol das Hydroxyl ist. Dieses Anilid lagert sich darauf unter Holzgeistabspaltung in ein phenyliertes Chinonimid um. Zu untersuchen bleibt noch, ob der Vorgang noch weiter sich fortsetzt, und ob schließlich Triphenylrosanilin entsteht. Höchst bemerkenswert ist übrigens die Leichtigkeit, mit der der blaue Farbstoff entsteht, indem schon $^1/_2$ stündiges Erhitzen im Wasserbade genügt. Bekanntlich erfolgt die Phenylierung des Rosanilins viel schwieriger, und selbst das Aurin, von welchem man denken sollte, daß es viel leichter als die Methoxylverbindung in ein Chinonimid übergehen würde, braucht unter

denselben Umständen, unter denen das Trianisylcarbinol in einer halben Stunde den Farbstoff liefert, ein sechsstündiges Erhitzen. Diese Reaktionen sollen noch eingehender studiert werden.

Anhang.

Salze des Tri-p-anisylcarbinols.

Wir haben in der ersten Mitteilung eine eingehendere Untersuchung der Salze des Trianisylcarbinols, namentlich mit Rücksicht auf die Färbung derselben, in Aussicht gestellt. Die große Ausdehnung, welche die Arbeit in ihrem weiteren Verlauf angenommen hat, erlaubte uns indessen nur, das Chlorid zu studieren.

Tri-p-anisylchlormethan.

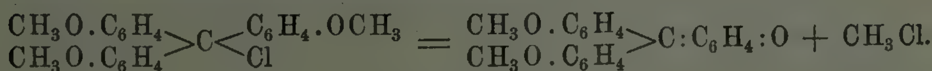
Leitet man in eine ätherische Lösung des Carbinols trockenen Chlorwasserstoff, so scheidet sich ein rotes Pulver ab, welches beim weiteren Einleiten sich mit orange Farbe löst. Setzt man jetzt das gleiche Volumen Äther hinzu, so scheidet sich das rote Salz wieder aus. Letzteres enthält also offenbar weniger Salzsäure als das in Äther lösliche.

Das rote Pulver wurde abgesaugt und im Vakuum über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen, wozu einige Wochen notwendig sind. Das nur noch hellrot gefärbte Pulver wird dann unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit trockenem Äther gewaschen, wobei es beinahe weiß wird. Zur vollständigen Reinigung wurde es schließlich in wenig Chloroform gelöst und mit trockenem Äther gefällt. Das so erhaltene Chlorid ist ein rein weißes, aus langen, rechteckigen Prismen bestehendes Pulver, welches an feuchter Luft schnell rot wird.

0,2480 g Substanz: 0,6477 g CO_2, 0,1280 g H_2O. — 0,2066 g Substanz: 5,45 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge.

$C_{22}H_{21}O_3Cl$.	Ber.	C 71,64,	H 5,70,	Cl 9,63.
	Gef.	„ 71,23,	„ 5,73,	„ 9,36.

Die Substanz schmilzt bei 154 bis 156° unter starker Gasentwickelung zu einer roten Flüssigkeit. Vermutlich bildet sich hierbei Dimethylaurin unter Abspaltung von Chlormethyl:

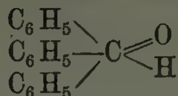


$$\begin{matrix} CH_3O.C_6H_4 \\ CH_3O.C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4.OCH_3 \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3O.C_6H_4 \\ CH_3O.C_6H_4 \end{matrix} > C:C_6H_4:O + CH_3Cl.$$

Theoretisches.

In den drei vorhergehenden Kapiteln sind wir von der Annahme ausgegangen, daß das Triphenylcarbinol als Hydroxylverbindung reagiert. Es bleibt nun noch übrig, zu untersuchen, ob die eigentümlichen Eigenschaften desselben nicht auch einer tautomeren Umlagerung oder einer sonstigen Zwischenreaktion zugeschrieben werden können.

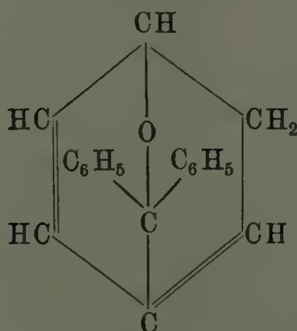
Zunächst wäre es, unter der allerdings gewagten Annahme eines sechswertigen Kohlenstoffs, denkbar, daß das Carbinol als Aldehyd von folgender Form:



reagieren könnte. Obgleich diese Interpretation gestattet, das Verhalten desselben in vielen Fällen zu erklären, so steht sie doch nicht mit der Tatsache in Einklang, daß Permanganat in der Kälte auf die alkoholische Lösung nicht einwirkt.

Ferner haben Kehrmann und Wentzel (l. c.) den Versuch gemacht, die Bildung gefärbter Salze aus dem Triphenylcarbinol auf die Entstehung einer chinoiden Gruppe zurückzuführen. Wir haben schon in der ersten Abhandlung hiergegen geltend gemacht, daß das Tri-p-anisylcarbinol bei der Salzbildung keinen Methylalkohol abspaltet, was bei der Entstehung einer chinoiden Gruppe doch der Fall sein müßte, und können jetzt noch hinzufügen, daß das ganz gleichartige Verhalten der p-, o- und m-Anisylcarbinole die Bildung einer chinoiden Gruppe vollständig ausschließt.

Immerhin konnte man aber dennoch auf den Gedanken kommen, daß wenigstens vorübergehend ein Benzolring in Mitleidenschaft gezogen würde, welcher nach beendigter Reaktion wieder regeneriert würde, wie es z. B. Bamberger bei seinen Chinolen annimmt, und wie es folgende Formel des Triphenylcarbinols zeigt:



indessen lehrt das im zweiten Kapitel aufgestellte Potenzengesetz, daß eine solche Annahme nicht gültig sein kann. Es geht dies aus folgenden Betrachtungen hervor.

Das Wesentliche der Kehrmannschen und aller ähnlichen Theorien ist die Annahme, daß einer von den drei Benzolringen eine besondere Rolle spielt, während die beiden anderen mit dem Verlaufe der Reaktion direkt nichts zu tun haben. Ein derartiges Verhalten findet sich bei den aliphatischen Carbinolen. Wenn z. B. Trimethylcarbinol bei der Einwirkung von Jodwasserstoff Wasser verliert und in Isobutylen übergeht, welches dann Jodwasserstoff aufnimmt, so ist das gebildete tertiäre Jodid nicht durch den Ersatz des Hydroxyls durch Jod entstanden, und

es hat die eine Methylgruppe dabei eine andere Rolle gespielt als die beiden anderen. Würde man daher die drei Methylgruppen eine nach der anderen durch eine Alkylgruppe ersetzen, welche diese Reaktion leichter zeigt, so könnte die Leichtigkeit des Vorganges nicht in demselben Maße fortschreiten, wie der Ersatz des Methyls durch das andere Alkyl. Kehrmann nimmt nun an, daß in dem einen Phenyl des Triphenylcarbinols etwas Ähnliches vorgeht, wie in dem einen Methyl des Trimethylcarbinols. Folglich müßten die beiden anderen Phenylgruppen eine andere Rolle spielen als die erste. Daß dies nun nicht der Fall ist, haben wir in dem zweiten Kapitel eingehend bewiesen. Das Potenzengesetz kann nur dann gültig sein, wenn alle drei Phenyle gleichförmig wirksam sind.

Das Obige ist im wesentlichen als eine Vorarbeit für die Untersuchung der Natur der Salze des Rosanilins aufzufassen. Bei diesen gilt es, dasselbe Problem zu lösen, welches wir uns bei den methoxylierten Derivaten des Triphenylcarbinols gestellt haben. Es handelt sich um die Frage, ob von den drei amidierten Phenylgruppen der Farbbase eine bei der Farbbildung bevorzugt ist, wie die Theorie der chinoiden Gruppen verlangt, oder ob alle drei in gleicher Weise funktionieren. Die experimentelle Behandlung bietet keine Schwierigkeit, da die drei Substanzen, Mono-, Di- und Tri-p-aminocarbinol bekannt sind. Es handelt sich nur um die Messung der Stärke der Basicität. Bei diesen stark basischen Körpern wird die von uns benutzte Methode des hydrolytischen Zerfalls der Salze nicht anwendbar sein, und es fragt sich, ob die Leitfähigkeit, welche den Zerfall in Ionen angibt, in einem einfachen Zusammenhang mit dem hydrolytischen Zerfall steht. Findet dies statt, so ist die Entscheidung der Frage sehr leicht. Anderenfalls müßte man sich nach neuen Methoden umsehen.

Um übrigens möglichen Mißverständnissen vorzubeugen, wollen wir bemerken, daß wir, wenigstens bis jetzt, keinen Grund haben, die Existenz von wirklichen Chinonimidkörpern in der Rosanilingruppe abzuleugnen, welche dem Aurin entsprechend zusammengesetzt sind. So mag z. B. die rote Farbbase von Homolka das dem letzteren entsprechende Chinonimid sein.

Das von uns behandelte Problem der Gleichwertigkeit der drei Phenylgruppen im Triphenylcarbinol hat, wie wir schließlich hinzufügen wollen, eine gewisse Ähnlichkeit mit der von Werner vor kurzem in Liebigs Annalen behandelten Frage, ob die vier im Tetramethylammoniumhydroxyd enthaltenen Methylgruppen bei der Salzbildung gleichwertig sind, wie man bisher angenommen hat, oder nicht. Es würde uns freuen, wenn Herr Werner für seine schon von so schönem Erfolge gekrönten Bemühungen um die Reform unserer chemischen Vorstellungen einigen Nutzen aus unseren Arbeiten ziehen könnte.

---

271. Mit Victor Villiger: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

Dritte Mitteilung.

(München; Ber. 36, 2774 [1903].)

In den beiden früheren Mitteilungen haben wir uns die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang zwischen Färbung und Konstitution bei den Salzen des Dibenzalacetons und des Triphenylcarbinols aufzuklären und haben zu dem Zweck die Methoxylverbindungen dieser beiden Substanzen dargestellt, nachdem sich ergeben hatte, daß bei denselben die basischen Eigenschaften viel stärker ausgeprägt sind. Bei einem vergleichenden Studium der Basicität dieser Verbindungen ergab sich das merkwürdige Potenzengesetz, welches zeigt, daß beim Dianisalaceton zwei, beim Trianisylcarbinol drei Anisylgruppen unabhängig voneinander und gleich stark wirken, so daß die Basicität immer das Produkt der Wirkung jeder einzelnen Anisylgruppe darstellt. Die Untersuchung der Zusammensetzung der Salze hatten wir einstweilen mit den Worten zurückgestellt: „Über die Salze des Carbinols wollen wir vorläufig nur einige allgemeine Angaben machen.“ Der Zusammenhang ergibt, daß diese Bemerkung sich auch auf das Dibenzalaceton bezieht, und wir hatten daher erwartet, daß man uns diesen Teil der Untersuchung überlassen würde. Dies ist indessen nicht geschehen, da die Herren Vorländer und Mumme[1]) die Zusammensetzung der Salze des Dibenzalacetons zum Gegenstand einer Abhandlung gemacht haben. Ohne auf die Sache selbst einzugehen, wollen wir nur bemerken, daß wir an dem von uns aufgestellten Programm festhalten und nur deshalb bisher nichts Neues über die Salze der Dibenzalaceton- und der Triphenylcarbinolreihe publiziert haben, weil uns daran lag, wie wir am Schlusse der zweiten Abhandlung gesagt haben, zunächst experimentelles Material aus der Rosanilingruppe herbeizuschaffen, um die Salze der drei Gruppen: Dibenzalaceton, sauerstoffhaltige und stickstoffhaltige Derivate des Triphenylcarbinols, einer vergleichenden Betrachtung unterwerfen zu können. Aus dem Schlußkapitel dieser Mitteilung wird man ersehen, daß dieses Verfahren nicht ohne Berechtigung war.

Da in der folgenden Abhandlung heterogene Gegenstände besprochen werden, wird es zweckmäßig sein, zunächst eine orientierende Einleitung voranzuschicken.

Bei der Untersuchung der stickstoffhaltigen Abkömmlinge des Triphenylcarbinols suchten wir zunächst die Frage zu erledigen, ob die o-Aminoverbindungen desselben gefärbte oder ungefärbte Salze liefern. Nachdem wir uns durch Darstellung des Mono-o-aminocarbinols aus Anthranilsäuremethylester und des Di-o-aminotriphenylcarbinols aus

[1]) Ber. 36, 1470 [1903].

dem Di-o-aminobenzophenon nach der Grignardschen Methode überzeugt hatten, daß diese beiden amidierten Carbinole keine gefärbten Salze geben, gingen wir zu Versuchen über, das o-Triaminotriphenylcarbinol darzustellen. Es schien uns dieser Versuch von besonderem Interesse, weil in der Sauerstoffreihe gerade das o-Trianisylcarbinol sich durch die intensive Blaufärbung seiner Eisessig-Schwefelsäurelösung auszeichnet.

Leider ist es nun trotz eines sehr großen Aufwandes von Zeit und Mühe nicht gelungen, diese Verbindung darzustellen. Der Grund, weshalb wir die Lösung der Aufgabe, beliebige Aminoderivate des Triphenylcarbinols darzustellen, für leichter hielten, als sie wirklich ist, war die Annahme, daß die gebromten Aniline mit derselben Leichtigkeit nach der Grignardschen Methode auf Magnesium einwirken würden, wie die gebromten Anisole. Dies ist aber auffallenderweise nicht der Fall. Nicht ein einziges gebromtes oder gejodetes Anilin oder Dimethylanilin konnte zur Reaktion auf Magnesium gebracht werden. Da dieser Weg also nicht gangbar war, suchten wir auf einem ähnlichen Wege, wie der von E. und O. Fischer[1]) zur Darstellung von p-Rosanilin eingeschlagene, zum Tri-o-aminotriphenylcarbinol zu gelangen, aber auch vergeblich.

Im ersten Kapitel ist beschrieben, wie das Triphenylmethan durch starke Nitrierung in eine Hexanitroverbindung verwandelt wird, welche der Analogie mit dem Toluol nach eine Tris-o-p-verbindung sein muß. Durch Schwefelammonium ließ sich diese in eine Triaminotrinitroverbindung überführen, die aller Wahrscheinlichkeit nach unter Berücksichtigung des Verhaltens des 2-4-Dinitrotoluols die Aminogruppen in den p- und die Nitrogruppen in den o-Stellungen enthält. Wir hofften durch Vermittelung der Diazoniumsalze zu dem o-Trinitrotriphenylmethan oder der Trijodverbindung desselben zu gelangen, mußten aber wegen der geringen Neigung der Verbindungen dieser Reihe zur Kristallisation von der weiteren Verfolgung abstehen. Bei dieser Gelegenheit machten wir die Beobachtung, daß das Hexanitrotriphenylmethan eine sehr schön kristallisierende Verbindung mit Salpetersäure eingeht, welche wegen der Löslichkeit der Nitrosubstanzen in Salpetersäure von allgemeinerem Interesse ist.

Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit o-Aminotriphenylmethanverbindungen. o-Aminoleukobasen sind schon von vielen Forschern beschrieben worden[2]), dagegen sind o-Aminofarbbasen noch unbekannt.

---

[1]) Lieb. Ann. 194, 272 [1878]. — [2]) o-Dimethylaminotriphenylmethan und o-Aminotriphenylmethan (O. Fischer, Lieb. Ann. 206, 113 [1881]); Di-o-aminophenylditolylmethan (Ullmann, Journ. für prakt. Chem. [2] 36, 255 [1887]); nitrierte Di-o-aminotriphenylmethanderivate (Bischler, Ber. 20, 3302 [1887]; 21, 3207 [1888]); o-p-p-Triaminotriphenylmethan (Renouf, Ber. 16, 1305 [1883]); o-Aminoleukomalachitgrün (O. Fischer u. Schmidt, Ber. 17, 1889 [1884]); Methylderivate des o-Aminoleukomalachitgrüns (Noelting, Ber.

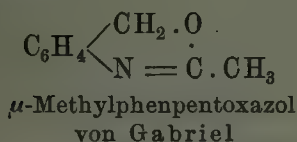
Der Grund hierfür liegt in der Schwierigkeit, die Leukobase zur Farbbase zu oxydieren, da man wegen der Unbeständigkeit der o-Aminofarbbasen gegen Säuren den bei den p-Aminobasen mit Erfolg angewendeten Kunstgriff, die Acetylbase zu oxydieren und dann sauer zu verseifen, nicht anwenden kann. O. Fischer und Schmidt (l. c.) haben zwar geglaubt, die Farbbase des o-Aminomalachitgrüns dargestellt zu haben, indem sie, gestützt auf die Analyse, annahmen, daß die Acetyl-o-aminoleukobase bei der Oxydation die Acetylgruppe völlig verliert. Sie befanden sich aber im Irrtum, ihre Farbbase lieferte uns bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub die ursprüngliche Acetylleukobase zurück, während die von uns dargestellte wirkliche Farbbase die nicht acetylierte Leukobase gibt, woraus hervorgeht, daß die bei der Reduktion angewandte Essigsäure nicht acetylierend wirkt.

Der Grund, weshalb O. Fischer und Schmidt zu der Meinung veranlaßt worden sind, daß die Acetylgruppe bei der Oxydation eliminiert würde, liegt in dem Umstande, daß das Oxydationsprodukt nicht die erwartete Zusammensetzung besitzt, sondern 1 Mol. Wasser weniger enthält. Hierdurch wird der Prozentgehalt an Kohlenstoff in demselben Sinne verschoben, wie bei dem Austritt der Acetylgruppe.

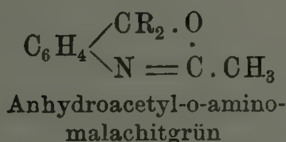
22, 560 [1889]; 24, 3130 [1891]). Wir benutzen diese Gelegenheit, um einige Irrtümer, die sich in den Handbüchern vorfinden, zu berichtigen. Die Kondensationsprodukte, welche Fischer und Schmidt aus o-Nitrobenzaldehyd mit Dimethyl- bzw. Diäthylanilin erhielten, ebenso wie die daraus durch Reduktion dargestellen Aminoverbindungen werden von diesen Autoren ausdrücklich als o-Derivate des Leukomalachitgrüns, also als o-p-p-Verbindungen erklärt, welche Auffassung mit ihrem Verhalten aufs beste übereinstimmt. Ebenso hält Renouf sein aus o-Nitrobenzaldehyd und Anilin erhaltenes Triaminotriphenylmethan für eine o-p-p-Verbindung, wozu er auf Grund der Untersuchung des Jodmethylats gelangt. Alle diese Triphenylmethanabkömmlinge sind in Beilsteins Handbuch (IV, 1193) unter dem Titel Tris-o-aminophenylmethan (o-Leukanilin) zusammengefaßt, dieselben Irrtümer sind auch in Richters Lexikon übergegangen (in letzterem sind außerdem das Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und Dimethyl-m-toluidin von O. Fischer (Ber. 13, 808 [1880]), sowie dessen Nitroderivate als Bis-o-aminoderivate angeführt, die nach Noelting (Ber. 24, 557 [1891]) ebenfalls Substitutionsprodukte des Leukomalachitgrüns sein dürften). Diese Unrichtigkeiten haben ihren Grund in einer Publikation von Nathansohn und Müller (Ber. 22, 1885 [1889]), welche durch Kondensation von Tetramethyl-p-diaminobenzhydrol mit Anilin zu einem Aminoleukomalachitgrün gelangten, das von p-Aminoleukomalachitgrün verschieden war, und dem sie infolgedessen die Formel eines o-Aminoleukomalachitgrüns erteilten. Sie übersahen dabei, worauf schon Noelting (Ber. 24, 3139 [1891]) hinwies, daß eine Base von dieser Konstitution bereits von Fischer und Schmidt (l. c.) dargestellt war. Noelting kam übrigens bei einer Wiederholung des Versuchs von Nathansohn und Müller zu einem anderen Resultat als diese Autoren, er erhielt p-Aminoleukomalachitgrün. Welche Konstitution der Verbindung von Nathansohn und Müller, falls sie überhaupt einheitlich war, zukommt, mag dahingestellt bleiben, jedenfalls ist sie als o-Aminoleukomalachitgrün aus der Literatur zu streichen.

Der spontane Austritt von Wasser wurde auch bei dem Urethan der Farbbase, welches durch Oxydation des Urethans der Leukobase entsteht, beobachtet und ist daher wohl als eine allgemeine Eigenschaft der Acyl-o-aminotriphenylcarbinole zu betrachten.

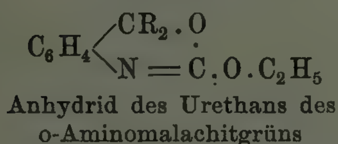
Die Acetylverbindung des o-Aminomalachitgrüns ist monomolekular, wie die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung zeigt. Da ferner das o-Aminomalachitgrün kein Anhydrid liefert, so ist es wahrscheinlich, daß die Anhydridbildung durch Vermittelung der Säuregruppe erfolgt unter Bildung eines Oxazolringes, entsprechend dem μ-Methylphenpentoxazol, welches Gabriel[1]) aus o-Aminobenzylbromid-bromhydrat und Essigsäureanhydrid erhalten hat. Die Eigenschaften dieser Anhydride stimmen mit dem Verhalten der Gabrielschen Verbindung insofern überein, als sie durch Säuren sehr leicht gespalten werden, und zwar zu Salzen der acylierten Farbbase, unterscheiden sich aber dadurch von diesem, daß der Säurerest am Stickstoffatom haften bleibt und nicht an das alkoholische Sauerstoffatom tritt. Folgende Übersicht wird den Zusammenhang zwischen der Konstitution dieser Verbindungen verdeutlichen, in der die Gruppe $C_6H_4.N(CH_3)_2$ der Kürze halber durch R bezeichnet ist:



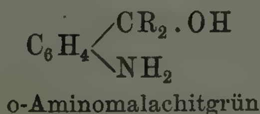
μ-Methylphenpentoxazol von Gabriel



Anhydroacetyl-o-amino-malachitgrün



Anhydrid des Urethans des o-Aminomalachitgrüns



o-Aminomalachitgrün

Zur Darstellung der wirklichen o-Aminofarbbase wurde das oxydierte Urethan mit Pyridin und Barytwasser verseift, da alkoholisches Kali kein glattes Resultat lieferte. Die o-Aminofarbbase kristallisiert und ist farblos, ihre Salze sind rein blau gefärbt, und sie färbt auch rein blau, während die Acylverbindungen sich in ihrem Färbevermögen nur wenig vom Malachitgrün unterscheiden. Auf der Bildung dieser wirklichen Farbbase beruht offenbar die blaue Färbung, welche O. Fischer und Schmidt, sowie Noelting bei der Behandlung von o-Aminoleukobasen mit Chloranil erhalten haben.

Zu der Erkenntnis der wahren Natur der von Fischer und Schmidt studierten Verbindungen sind wir durch die Bearbeitung der von Noelting[2]) zuerst durch Kondensieren des Tetramethyldi-p-aminobenzhydrols mit p-Toluidin erhaltenen Leukobase gekommen. Deshalb

---

[1]) Ber. 27, 3516 [1894]. — [2]) Ber. 24, 3130 [1891].

haben wir diese Verbindungen ebenfalls beschrieben, welche sich nur durch den Mehrgehalt einer Methylgruppe im Benzol von den Fischerschen unterscheiden und deshalb genau dasselbe Verhalten zeigen.

Die eben beschriebenen Versuche sollten als Vorbereitung dienen für die Darstellung von Tri-o-aminoverbindungen durch Kondensation. Wir haben zu diesem Zwecke das Michlersche Keton in der Orthoreihe, sowie sein Hydrol dargestellt und beide mit p-Toluidin und mit Dimethyl-p-toluidin zu kondensieren versucht. In keinem Falle erhielten wir kristallisierte Produkte, auch traten keine bemerkenswerten Färbungen ein, was mit den Erfahrungen von Ullmann[1]) übereinstimmt. Diese Versuche werden fortgesetzt.

Im dritten Kapitel hat Herr Hallensleben einige Derivate des Phenyldianisyl- und des Diphenylanisylcarbinols beschrieben. Im vierten Kapitel teilt Herr Hallensleben die Ergebnisse seiner Untersuchung über die Entmethylierung dieser beiden Carbinole mit. Die Entmethylierung des Trianisylcarbinols hat uns schon früher[2]) Aurin geliefert. Wir haben damals schon Versuche über die Entmethylierung der anderen Anisylcarbinole angekündigt, so daß die vorliegende Arbeit nur die Ausführung des aufgestellten Programmes ausmacht. Herr Hallensleben hat durch Entmethylierung des Phenyldianisylcarbinols das Benzaurin von Doebner[3]) erhalten, durch Entmethylierung des Diphenylanisylcarbinols das p-Oxytriphenylcarbinol, welches Bistrzycki und Herbst[4]) schon früher auf einem anderen Wege dargestellt hatten. Bistrzycki und Herbst waren nicht imstande, diesen Körper durch Erhitzen in ein Chinon zu verwandeln, sondern erhielten eine Verbindung, die auf 2 Mol. Carbinol nur 1 Mol. Wasser verloren hatte, und die sie als ein Carbinolanhydrid ansprachen. Ganz neuerdings[5]) haben Bistrzycki und Herbst das gesuchte Chinon durch Entmethylierung des Diphenylanisylcarbinols mittelst Chlorwasserstoff erhalten. Herr Hallensleben hat schon einige Zeit vor der letzten Publikation Bistrzycki und Herbsts gefunden, daß das Oxycarbinol, wenn man es nur einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, in das Chinon übergeht, und daß das Zwischenprodukt Bistrzyckis eine den Chinhydronen analoge Verbindung des Chinons mit dem Oxycarbinol darstellt. Da zur Zeit dieser Versuche das Chinon noch unbekannt war, hat Herr Hallensleben dasselbe einer Untersuchung unterworfen, welche im allgemeinen die Angaben Bistrzyckis bestätigte.

Im fünften Kapitel haben wir eine vorläufige Mitteilung über ein Anhydrid des p-Aminotriphenylcarbinols gemacht, in bezug auf welche wir auf den experimentellen Teil verweisen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 36, 258 [1887]. — [2]) Ber. 35, 1200 [1902]. — [3]) Lieb. Ann. 217, 227 [1883]. — [4]) Ber. 34, 3073 [1901]. — [5]) Ber. 36, 2335 [1903].

Erstes Kapitel.

Hexanitro-triphenylmethan.

E. und O. Fischer[1]) haben bekanntlich gezeigt, daß Triphenylmethan bei der Nitrierung die p-p-p-Trinitroverbindung liefert. Sie geben zu gleicher Zeit an, daß das Triphenylcarbinol in der Kälte von Salpetersäure nicht angegriffen wird. Nach unseren Erfahrungen ist diese Angabe einzuschränken, indem das Carbinol nur etwas langsamer von der Salpetersäure angegriffen wird. In Übereinstimmung mit diesen Autoren fanden wir aber, daß man auf diese Weise nicht p-Trinitrocarbinol darstellen kann.

5 g Triphenylcarbinol wurden unter Eiskühlung in 75 g rauchende Salpetersäure allmählich eingetragen und nach einstündigem Verweilen in Eis bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen. Nach dem Aufgießen auf Eis wurde eine weiße, amorphe Masse isoliert, die wir in keiner Weise zum Kristallisieren bringen konnten und daher nicht näher untersucht haben.

Dagegen gelang es uns, das p-Trinitrotriphenylmethan mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bis zur Hexanitroverbindung zu nitrieren. Diese kann die Nitrogruppen offenbar nur in den o-p-Stellungen zum Methankohlenstoff enthalten. Übrigens wird man gewiß auch direkt vom Triphenylmethan ausgehen können.

1 Tl. Trinitrotriphenylmethan wurde in 10 Tln. farbloser Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 unter Eiskühlung gelöst und 20 Tle. konzentrierte Schwefelsäure portionenweise zugegeben. Nach längerer Zeit beginnen sich Kristallblätter abzuscheiden, die nach 2 Tagen über Glaswolle abfiltriert wurden. Nach dem Waschen der Kristalle mit Wasser und Aceton wurden sie durch Extraktion mit Aceton im Soxhletschen Apparat umkristallisiert. Die Substanz bildet fast farblose, sechsseitige Täfelchen, die bei circa 260° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, am leichtesten noch in Aceton. Dagegen löst sie sich leicht in konzentrierter Salpetersäure auf.

Ebenso wie Tri-p-nitrotriphenylmethan löst sich auch die Hexanitroverbindung in alkoholischer Kalilauge mit schön blauer Farbe auf.

0,2838 g Substanz: 40,9 ccm N (11°, 719 mm).

$C_{19}H_{10}N_6O_{12}$. Ber. N 16,34. Gef. N 16,28.

Salpetersäureverbindung des Hexanitrotriphenylmethans.

Bekanntlich lösen sich alle Nitroverbindungen leicht in konzentrierter Salpetersäure, unseres Wissens hat man aber noch nie eine bestimmte Verbindung dieser beiden Substanzen isoliert. Läßt man eine

[1]) Lieb. Ann. **194**, 256 [1878].

Lösung des Hexanitrotriphenylmethans in rauchender Salpetersäure über Natronkalk verdunsten, so bilden sich sehr große, flächenreiche, sechsseitige Tafeln, welche von bernsteingelber Farbe und vollständig durchsichtig sind. Nach dem Verdunsten der Säure werden die Kristalle trübe und allmählich mürbe.

Es liegt hier eine Verbindung des Hexanitrotriphenylmethans mit 1 Mol. Salpetersäure vor, welche letztere bei längerem Verweilen über Natronkalk fast vollständig weggeht, so daß die Salpetersäure sich also ähnlich wie Kristallwasser verhält.

Zur Analyse wurden die Kristalle mehrere Stunden mit Wasser stehen gelassen und nach dem Zerstoßen der gröberen Partikel mit Kalilauge titriert. Die einzelnen Bestimmungen wurden mit verschiedenen Präparaten ausgeführt, die in Klammern beigefügte Anzahl Tage gibt die Zeitdauer an, welche das Präparat, vom Verschwinden der flüssigen Anteile an gerechnet, über Natronkalk verweilt hatte.

(1 Tag) 0,1963 g Substanz: 3,6 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge. — (1 Tag) 0,3731 g Substanz: 6,7 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge. — (2 Tage) 0,4520 g Substanz: 6,55 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge. — (9 Tage) 0,4648 g Substanz: 5,55 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge. — (11 Tage) 0,5781 g Substanz: 7,00 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge. — (6 Wochen) 0,4806 g Substanz: 1,8 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge.


$C_{19}H_{10}N_6O_{12} . HNO_3$.

Ber. HNO_3 11,00. Gef. HNO_3 11,6, 11,3, 9,1, 7,5, 7,6, 2,4.

Die Kristallblättchen, welche durch konzentrierte Schwefelsäure aus der salpetersauren Lösung gefällt werden, bestehen wahrscheinlich auch aus dieser Verbindung, da sie in Berührung mit Wasser trübe werden.

Ob die Salpetersäure in der Verbindung eine ähnliche Rolle wie das Kristallwasser spielt, oder ob eine Valenzverbindung zwischen den beiden Komponenten vorliegt, muß dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist die leichte Löslichkeit der Nitroverbindungen in Salpetersäure auf dieselbe Ursache zurückzuführen, und man kann wohl annehmen, daß es noch mehr derartige Verbindungen in festen Verhältnissen gibt, die bisher nur übersehen worden sind.

Triamino-trinitro-triphenylmethan.

Da die aus Aceton erhaltenen Kristalle des Hexanitrotriphenylmethans zu schwer löslich sind, wurde die Substanz zur feineren Verteilung in rauchender Salpetersäure gelöst, in Wasser gegossen und dieses gelinde erwärmt, wobei der anfangs amorphe Niederschlag sich in feine Blättchen verwandelt. Zur Reduktion wurde die getrocknete Substanz mit alkoholischem Schwefelammonium behandelt.

Was die Bereitung von diesem Reagens betrifft, so bemerken wir, daß in allen Lehr- und Handbüchern, die wir daraufhin nachgesehen haben, sich ein großer Fehler in bezug auf die Löslichkeit von Ammoniak

in Alkohol befindet. Delépine[1]) hat gefunden, daß sich bei 0° 130 g Ammoniak im Liter absolutem Alkohol lösen. Im Jahresbericht 1892, S. 196, steht dafür 130 Gewichtsprozente im Liter, ein ungenauer Ausdruck, welcher bewirkt hat, daß in Dammers Handbuch, ebenso wie in Buchkas Tabellen und in Roscoe-Classens Lehrbuch angegeben wird, daß sich in absolutem Alkohol 130 Gewichtsprozente Ammoniak lösen, während diese Zahl sich in Delépines Tabelle auf 1 l bezieht. Hiernach müßte sich Ammoniak leichter in Alkohol als in Wasser lösen, während das Umgekehrte der Fall ist, was z. B. auch J. Müller[2]) bestätigt.

Wir haben in Übereinstimmung mit Delépine gefunden, daß eine bei 0° gesättigte Lösung von Ammoniak in Alkohol ungefähr 12 bis 13 Proz. Ammoniak enthält, ohne genauere Messungen gemacht zu haben.

Die Reduktion der Hexanitroverbindung zur Aminonitroverbindung gelingt nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen.

40 g 10 proz. alkoholisches Ammoniak wurden unter Eiskühlung nach Zusatz von 10 ccm Wasser vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt. In diese Lösung werden im Laufe von 20 Minuten 4 g Hexanitrotriphenylmethan unter Schütteln eingetragen, mit der Vorsicht, daß die Temperatur 15° nicht übersteigt. Nachdem sich alles klar gelöst hat, beginnt nach wenigen Minuten die Abscheidung von orangefarbigen, sechsseitigen Täfelchen. Als sich nichts mehr ausschied, wurde sehr vorsichtig Wasser zugesetzt, so lange sich gut ausgebildete Kristalle bildeten, wozu etwa 100 ccm Wasser ausreichten. Zur Analyse wurde die Substanz durch Lösen in Pyridin, Zusatz von Eisessig und fraktioniertes Fällen mit Wasser gereinigt.

0,1945 g Substanz: 0,3797 g CO_2, 0,0688 g H_2O. — 0,1671 g Substanz: 28,2 ccm N (9°, 717 mm).

$C_{19}H_{16}O_6N_6$. Ber. C 53,77, H 3,77, N 19,81.
Gef. „ 53,24, „ 3,93, „ 19,17.

Beim Erhitzen färbt sich die Substanz dunkel, ohne bis 300° zu schmelzen. Sie ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, mit Ausnahme von Aceton und Pyridin, in Mineralsäuren löst sie sich farblos. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird eine farblose, kristallisierende Base erhalten, welche wahrscheinlich Hexaminotriphenylmethan ist.

Was die Konstitution dieser Verbindung betrifft, so ist anzunehmen, daß die drei in p-Stellung befindlichen Nitrogruppen reduziert sind, da dies auch bei der Reduktion des 2,4-Dinitrotoluols der Fall ist. Es wäre demnach die Substanz das Tri-p-amino-tri-o-nitro-triphenylmethan.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 663 [1892]. — [2]) Pogg. Ann. [2] 43, 554 [1891].

Zweites Kapitel.

o-Aminomalachitgrün.

2,5-Amino-methyl-leukomalachitgrün.

5 g Tetramethyldi-p-aminobenzhydrol wurden mit 6 g p-Toluidin und 200 ccm 50proz. Essigsäure 1/2 Stunde gekocht. Nach dem Übersättigen mit Natronlauge wurde das überschüssige Toluidin mit Dampf übergetrieben und das Kondensationsprodukt aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkristallisiert. Farblose Blättchen, Schmelzpunkt 187,5° [nach Noelting[1]) 180°], leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Die Substanz färbt sich beim Kochen in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil blau.

Zur Analyse wurde die Substanz im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet, wobei sie nicht an Gewicht verlor.

0,1916 g Substanz: 0,5584 g CO_2, 0,1422 g H_2O.

$C_{24}H_{29}N_3$. Ber. C 80,22, H 8,08.
Gef. „ 79,48, „ 8,25.

Da die Farbbase längeres Kochen mit Säuren nicht verträgt, konnte die bisher angewendete Methode, die Acetylverbindung zu oxydieren, nicht benutzt werden. Es wurde daher das Urethan dargestellt und dieses nach der Oxydation alkalisch verseift.

Urethan des 2,5-Amino-methyl-leukomalachitgrüns.

Zur Darstellung wurden 5 Tle. Pyridin unter Eiskühlung mit 1 Tl. Chlorkohlensäureester versetzt, 1/2 Tl. Leukobase zugegeben und nach 1/4 stündigem Stehen mit Wasser gefällt. Das ausgeschiedene Öl verwandelte sich beim Verreiben mit Essigsäure in ein Kristallpulver, das aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die Substanz bildet lange, rechteckige Tafeln vom Schmelzpunkt 158 bis 159°. Beim Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100 bis 120° verlor die exsiccatortrockene Verbindung noch 4 Proz. Alkohol.

0,2235 g Substanz: 0,6104 g CO_2, 0,1552 g H_2O.

$C_{27}H_{33}O_2N_3$. Ber. C 75,17, H 7,66.
Gef. „ 74,48, „ 7,72.

Urethan des 2,5-Amino-methyl-malachitgrüns.

Die Oxydation des Leukourethans wurde in verdünnter, schwefelsaurer Lösung in Eiskälte mit der berechneten Menge gefällten Braunsteins ausgeführt. Die Isolierung erfolgte durch Zusatz von Ammoniak und Ausäthern. Die Substanz wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildet farblose, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 170 bis 172°

---

[1]) Ber. 24, 3130 [1891].

(unter Zersetzung). Sie löst sich in Säuren farblos, Grünfärbung tritt erst beim Erwärmen ein. Die Analyse ergab annähernd die Zusammensetzung eines Äthyläthers des Carbinols. Dementsprechend verlor die Substanz im Wasserstoffstrom bei 100° nichts an Gewicht. Ein Versuch, das äthylfreie Carbinol darzustellen, wurde nicht angestellt, da diese Verhältnisse in der Reihe des Triphenylcarbinols weiter unten genauer auseinandergesetzt sind.

0,2518 g Substanz: 0,6692 g CO_2, 0,1781 g H_2O.

$C_{29}H_{37}O_3N_3$. Ber. C 73,26, H 7,78.

Gef. „ 72,48, „ 7,86.

2,5-Amino-methyl-malachitgrün.

Verseift man das Urethan mit alkoholischem Kali, so erhält man eine in ätherischer Lösung grün fluoreszierende Substanz, welche mit Säuren keine blauen Salze liefert. Dagegen geht die Verseifung glatt bei Anwendung von mit Pyridin versetztem Barytwasser. 1 g Urethan wurde in 50 g Pyridin gelöst und mit 75 ccm heißem, kalt gesättigtem Barytwasser versetzt, dann am Rückflußkühler etwa 10 Minuten gekocht. Die Beendigung der Verseifung erkennt man daran, daß sich eine Probe mit Essigsäure rein blau färbt und diese Farbe im Wasserbade nach etwa 1/4 Stunde wieder verliert. Die Substanz wurde mit Wasser gefällt und durch Lösen in Pyridin von Baryumcarbonat befreit. Endlich wurde die Farbbase aus dieser Lösung durch Methylalkohol gefällt. Sie ist farblos und kristallisiert in sechsseitigen Täfelchen, die bei ungefähr 200° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich in Essigsäure in der Kälte farblos, in der Wärme mit rein blauer Farbe und färbt sehr schön blau. Gegen Säuren ist sie sehr unbeständig und liefert beim Erwärmen damit grün fluoreszierende Substanzen, die wahrscheinlich der Acridinreihe angehören. Analysiert wurde die Farbbase nicht.

Anhydro-acetyl-o-amino-malachitgrün.

O. Fischer und Schmidt[1]) oxydierten das acetylierte o-Aminoleukomalachitgrün in verdünnter Schwefelsäure mit einem kleinen Überschuß von Bleisuperoxyd auf dem Wasserbade. Nach ihrer Angabe wird hierbei die Acetylgruppe vollständig eliminiert, während die Leukobase in das Carbinol umgewandelt wird, das sich mit prächtig blaugrüner Farbe in Säuren löst.

Wir oxydierten die Acetylleukobase mit verdünnter Schwefelsäure und mit aus Permanganat gefälltem Braunstein bei Eiskälte und kristallisierten das erhaltene Produkt aus Benzol um. Die Eigenschaften stimmten mit der Beschreibung von O. Fischer und Schmidt vollständig überein, Schmelzpunkt 190 bis 191°. Die Analyse der im

---

[1]) l. c., S. 1892.

Vakuum getrockneten Substanz ergab indessen einen höheren Kohlenstoffgehalt und führte zu der Formel $C_{25}H_{27}ON_3$. Zum Vergleich sind die von Fischer und Schmidt gefundenen Analysenzahlen (im Mittel) beigefügt.

0,2361 g Substanz: 0,6757 g CO_2, 0,1538 g H_2O. — 0,2559 g Substanz: 0,7291 g CO_2, 0,1651 g H_2O. — 0,1300 g Substanz: 0,3710 g CO_2, 0,0845 g H_2O.

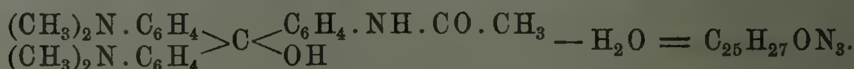
$C_{25}H_{27}ON_3$.	Ber.	C 77,92,	H 7,01.
	Gef.	„ 78,05, 77,70, 77,83,	„ 7,24, 7,17, 7,22.
Gef. (O. F. u. S.)		„ 76,38,	„ 7,17.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode: Die Konstante für das verwendete Benzol wurde durch Versuche mit Naphtalin zu 52,7 bestimmt. 18,57 g Benzol.

0,3490 g Substanz: p 1,879, c 0,262°. — 0,9672 g Substanz: p 5,208, c 0,712°. — 1,3560 g Substanz: p 7,302, c 0,966°.

$C_{25}H_{27}ON_3$. Ber. M 385. Gef. M 377,9, 385,5, 398,4.

Das Ergebnis der Analyse führt also zu dem Resultat, daß die Substanz das Anhydrid der acetylierten Carbinolbase ist:



$$\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4\\(CH_3)_2N.C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4.NH.CO.CH_3\\OH\end{matrix} - H_2O = C_{25}H_{27}ON_3.$$

Der Beweis der Richtigkeit dieser Formel wurde durch die Reduktion der Farbbase mit Essigsäure und Zinkstaub geliefert, indem dieselbe zu der acetylierten Leukobase führte, welche den Schmelzpunkt 185 bis 186° zeigte — Fischer und Schmidt 186° — während die nicht acetylierte Leukobase nach Fischer und Schmidt bei 134 bis 135°, nach unseren Beobachtungen bei 131 bis 133° schmilzt. Bei der Darstellung des Anhydrids muß man die Anwendung von Alkohol vermeiden, da man beim Umkristallisieren daraus ein Gemenge des eben beschriebenen Anhydrids mit einer Alkoholverbindung erhält. Letztere schmilzt bei ungefähr 158° unter Dampfentwickelung, wird dann wieder fest und schmilzt bei ungefähr 190° von neuem.

Urethan des o-Amino-leukomalachitgrüns.

Dargestellt wurde die Substanz wie früher bei dem Methylderivat angegeben. Aus Methylalkohol umkristallisiert, wurde sie in dicken, schiefwinkeligen Tafeln erhalten, die bei 131 bis 132° schmelzen. Die Verbindung ist dimorph. Beim Umkristallisieren einer durch Reduktion der Anhydrofarbbase erhaltenen Probe wurden Nadeln erhalten, die bei 149° schmolzen.

Trägt man einen Kristall der letzteren Modifikation in eine Lösung der niedriger schmelzenden ein, so kristallisiert die höher schmelzende aus. Die umgekehrte Umwandlung gelang auf diesem Wege nicht. Beide Modifikationen verhalten sich in chemischer Beziehung gleich, sie lösen sich nicht in Natronlauge und färben sich in essigsaurer Lösung auf Zusatz von Bleisuperoxyd gleich schnell grün.

Zur Analyse wurde die niedrig schmelzende Modifikation nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100° (wobei kein Gewichtsverlust eintrat) verwendet.

0,2451 g Substanz: 0,6690 g CO_2, 0,1658 g H_2O.

$C_{26}H_{31}O_2N_3$. Ber. C 74,82, H 7,43.
Gef. „ 74,44, „ 7,52.

Urethan des o-Aminomalachitgrüns.

Die Oxydation des Leukoderivats geschah wie oben beschrieben. Das Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert und lieferte so farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 161 bis 162° (unter Gasentwickelung). Diese Verbindung ist der Analyse und dem Verhalten nach der Äthyläther des Carbinols, da sie sich in der Kälte farblos in Säuren löst, während das gleich zu beschreibende Anhydrid sich damit sofort grün färbt. Die Bildung eines solchen Äthyläthers entspricht den Beobachtungen von O. Fischer[1]) beim Malachitgrün.

Beim Trocknen der Substanz im Wasserstoffstrom bei 100° trat kein Gewichtsverlust ein.

Analyse der Alkoholverbindung:

0,2499 g Substanz: 0,6635 g CO_2, 0,1732 g H_2O.

$C_{28}H_{35}O_3N_3$. Ber. C 72,89, H 7,59.
Gef. „ 72,41, „ 7,70.

Die ursprüngliche Substanz ist offenbar das Anhydrid des Urethans, da sich dasselbe aus der Alkoholverbindung durch Aufkochen in essigsaurer Lösung und Fällen mit Soda gewinnen läßt. Beim Umkristallisieren aus Äther erhält man es in schiefwinkeligen, kleinen Tafeln, welche bei 172 bis 174° unter Bräunung, aber ohne Gasentwickelung schmelzen und sich auch in kalter Essigsäure sofort mit grüner Farbe lösen. Die im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknete Substanz (kein Gewichtsverlust) gab bei der Analyse folgende Zahlen.

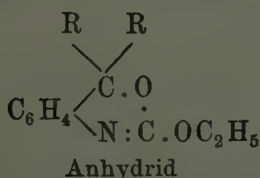
Analyse des Anhydrids:

0,2327 g Substanz: 0,6355 g CO_2, 0,1498 g H_2O.

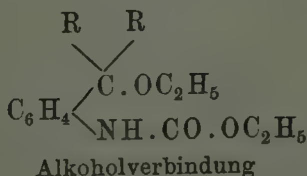
$C_{26}H_{29}O_2N_3$. Ber. C 75,18, H 6,99.
Gef. „ 74,48, „ 7,15.

Bei der Reduktion liefert das Anhydrid das Urethan des o-Aminoleukomalachitgrüns.

Die Formeln des Anhydrids und der Alkoholverbindung sind daher folgende:



Anhydrid



Alkoholverbindung

[1]) Lieb. Ann. 206, 132 [1881]; Ber. 33, 3356 [1900].

o-Aminomalachitgrün.

Die Darstellung erfolgte in derselben Weise, wie oben bei der Methylverbindung beschrieben. Aus Alkohol kristallisiert, wird die Farbbase in farblosen Blättchen erhalten, die bei ungefähr 160° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erwärmen auf 100° im Wasserstoffstrom trat keine Gewichtsabnahme ein.

0,1744 g Substanz: 0,4851 g CO_2, 0,1206 g H_2O.

$C_{23}H_{27}ON_3$. Ber. C 76,46, H 7,48.
Gef. „ 75,86, „ 7,68.

Die Substanz löst sich in kalter Essigsäure farblos, in der Wärme mit rein blauer Farbe und färbt rein blau, wie die oben beschriebene Methylverbindung. Ebenso verschwindet diese Färbung beim Kochen mit Säuren sehr schnell unter Bildung einer grün fluoreszierenden Substanz. Die Reduktion ergab die o-Aminoleukobase vom Schmelzpunkt 131 bis 133°.

Das o-Aminomalachitgrün von O. Fischer und Schmidt ist daher aus der Literatur zu streichen und zu ersetzen durch „Anhydroacetyl-o-aminomalachitgrün".

Von anderen Aminoderivaten des Triphenylcarbinols haben wir nach der Grignardschen Methode noch das o-Aminotriphenylcarbinol aus Anthranilsäureester, das Di-o-aminotriphenylcarbinol aus Di-o-aminobenzophenon und das Di-p-aminotriphenylcarbinol aus Di-p-aminobenzophenon dargestellt. Wir gedenken, diese Verbindungen später zu beschreiben.

Drittes Kapitel.

Phenyl-dianisyl-carbinol, Diphenyl-anisyl-carbinol und Derivate.

Bearbeitet von R. Hallensleben.

Phenyl-di-p-anisyl-carbinol.

Diese Verbindung wird am einfachsten aus dem Phenyldianisylmethan[1]) dargestellt. Zur Oxydation des letzteren verwendet man zweckmäßig noch feuchtes, nach Böttger[2]) dargestelltes Bleisuperoxyd, dessen Gehalt durch Trocknen einer Probe ermittelt wird. Im übrigen wurde verfahren, wie es beim Trianisylcarbinol[3]) beschrieben worden ist.

Die erhaltene Substanz bildet einen Sirup, der nur durch Impfen mit der durch das Phenyldianisylchlormethan gereinigten Verbindung zum Kristallisieren gebracht werden kann. Zur Umwandlung in das Phenyl-dianisyl-chlormethan empfiehlt sich folgende Methode. Die Lösung des Sirups in absolutem Äther wird mit trockenem Chlorwasser-

---

[1]) Ber. 35, 1200 [1902]. — [2]) Journ. für prakt. Chem. 76, 235 [1859]. — [3]) Ber. 35, 1198 [1902].

stoff behandelt. Die Flüssigkeit färbt sich rot, und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des Chlorids in feinen, weißen Nädelchen. Zur Analyse wurde die abgesaugte und über Natronkalk getrocknete Substanz aus Äther umkristallisiert.

0,1772 g Substanz: 0,4880 g CO_2, 0,0924 g H_2O.

$C_{21}H_{19}O_2Cl$. Ber. C 75,04, H 5,61.
Gef. „ 75,10, „ 5,79.

Das Phenyldianisylchlormethan schmilzt bei 114 bis 115° unter Gasentwickelung, an der Luft färbt es sich rötlich und gibt mit negativen Metallchloriden zum Teil gut kristallisierte Doppelsalze, die man aus Nitrobenzol und Äther umkristallisieren kann.

Die Überführung des Chlorids in das Carbinol erfolgte durch Kochen desselben mit Kaliumacetat in Eisessiglösung. Das Carbinol wurde auf diese Weise als Öl erhalten, welches durch Verdunsten einer Ligroin-Äther-Lösung zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Zur Darstellung größerer Mengen wird das Öl in Eisessig gelöst und mit Wasser unter Impfen ausgespritzt. Aus Äther-Ligroin erhält man die Substanz in kurzen Prismen mit pyramidalen Endflächen. Schmelzpunkt 76 bis 77°. In Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ist das Carbinol leicht löslich; in Eisessig löst es sich mit Orangefarbe, Zusatz von Mineralsäuren gibt dunkelrote Färbung.

0,2080 g Substanz: 0,6006 g CO_2, 0,1200 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_3$. Ber. C 78,75, H 6,25.
Gef. „ 78,75, „ 6,41.

Durch Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub wird Phenyldianisylmethan regeneriert. Folgende Derivate des Carbinols wurden noch dargestellt.

Phenyl-di-p-anisyl-methan-azobenzol.

Läßt man nach der für Triphenylcarbinol[1]) gegebenen Vorschrift Phenylhydrazin auf das Phenyldianisylcarbinol einwirken, so erhält man beim Umkristallisieren aus Alkohol-Äther prachtvolle, goldglänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 112° (unter stürmischer Gasentwickelung). Die gleiche Verbindung erhält man nach Gombergs[2]) Verfahren aus dem Chlorid.

0,1522 g Substanz: 0,4430 g CO_2, 0,0842 g H_2O. — 0,1512 g Substanz: 10,0 ccm N (15°, 708 mm).

$C_{27}H_{24}O_2N_2$. Ber. C 79,41, H 5,88, N 6,86.
Gef. „ 79,38, „ 6,14, „ 7,20.

Phenyl-di-p-anisyl-methansulfonsaures Natrium.

Darstellung aus dem Carbinol mit Bisulfit, wie beim Trianisylcarbinol beschrieben[3]). Nach 2tägigem Stehen wurde Wasser zugegeben,

[1]) Ber. 35, 3017 [1902]. — [2]) Ber. 30, 2044 [1897]. — [3]) Ber. 35, 3028 [1902].

abfiltriert und das Filtrat mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Nach einiger Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit glänzenden Blättchen. Die Reinigung erfolgte wie l. c. angegeben. Die lufttrockene Substanz ententhielt ein Molekül Kristallwasser. Gegen Säuren verhält sie sich wie die Trianisylverbindung.

0,2462 g Substanz: 0,5360 g CO_2, 0,1146 g H_2O. — 0,4178 g Substanz: 0,2274 g $BaSO_4$. — 0,2674 g Substanz: 0,0442 g Na_2SO_4.

$C_{21}H_{19}SO_5Na + H_2O$.	Ber.	C 59,43,	H 4,93,	S 7,54,	Na 5,42.
	Gef.	„ 59,37,	„ 5,17,	„ 7,47,	„ 5,35.

Das Phenyldianisylchlormethan gibt mit benzolsulfinsaurem Natrium ein Sulfon. Da dieses in der Triphenylmethanreihe noch nicht bekannt ist, wurde zunächst letzteres dargestellt.

Triphenylmethyl-phenyl-sulfon.

Benzolsulfinsaures Natrium wurde mit einer ätherischen Lösung von Triphenylchlormethan übergossen, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Aus der konzentrierten Benzollösung scheidet sich die Substanz beim Ausfällen mit Äther in großen, silberglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 175 bis 176° ab.

0,1768 g Substanz: 0,5046 g CO_2, 0,0834 g H_2O. — 0,4400 g Substanz: 0,2692 g $BaSO_4$.

$C_{25}H_{20}O_2S$.	Ber.	C 78,12,	H 5,21,	S 8,33.
	Gef.	„ 78,15,	„ 5,24,	„ 8,40.

Phenyldi-p-anisylmethyl-phenyl-sulfon.

Wie die vorige Verbindung dargestellt; man erhält die Substanz in farblosen, scharfkantigen Prismen vom Schmelzpunkt 160 bis 161°.

0,1630 g Substanz: 0,4358 g CO_2, 0,0812 g H_2O. — 0,1646 g Substanz: 0,4402 g CO_2, 0,0814 g H_2O. — 0,3622 g Substanz: 0,1966 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{24}O_4S$.	Ber.	C 72,97,	H 5,40,	S 7,21.
	Gef.	„ 72,91, 72,94,	„ 5,53, 5,49,	„ 7,45.

Da diese Sulfone außerordentlich gut kristallisieren, eignen sie sich wahrscheinlich zur Identifizierung von schwer kristallisierenden Carbinolen.

Diphenyl-p-anisyl-carbinol.

Diese Verbindung ist von Baeyer und Villiger[1]) nach Grignards Methode dargestellt worden. Bei der Wiederholung des Versuches wurde der Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren höher, nämlich bei 84°, gefunden, in Übereinstimmung mit dem Befunde Bistrzyckis, welcher schon die Güte gehabt hat, dies festzustellen[2]).

---

[1]) Ber. 35, 3027 [1902]. — [2]) Ber. 36, 2335 [1903].

Diphenyl-p-anisyl-chlormethan.

Durch Behandlung des rohen Carbinols nach der bei der Phenyldianisylverbindung angegebenen Vorschrift wird diese Substanz in kristallinischen Krusten erhalten, beim Umkristallisieren aus Äther in vollkommen farblosen, glänzenden Prismen, die bei 124° ohne Gasentwickelung schmelzen.

0,1818 g Substanz: 0,5976 g CO_2, 0,0920 g H_2O.

$C_{20}H_{17}OCl$. Ber. C 78,72, H 5,51.
Gef. „ 78,65, „ 5,62.

Aus dem eben beschriebenen Chlorid erhält man das Carbinol durch Behandlung mit Kaliumacetat in vollkommen reinem Zustande.

Reduktion des Diphenyl-p-anisyl-carbinols: Diphenyl-p-anisyl-methan.

Behandelt man eine Eisessiglösung des Carbinols bei Siedehitze so lange mit Zinkstaub, bis vollkommene Entfärbung eingetreten ist, so erhält man das Diphenylanisylmethan als schwierig kristallisierendes Öl, das in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich ist. Als zweckmäßiges Kristallisationsmittel erwies sich eine Mischung von Chloroform und Methylalkohol. Farblose, prismatische Nadeln, Schmelzpunkt 64 bis 65°. Bistrzycki und Herbst[1]), welche diese Verbindung durch Methylierung von p-Oxytriphenylmethan erhielten, geben den Schmelzpunkt 61° an.

0,1660 g Substanz: 0,5308 g CO_2, 0,0970 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O$. Ber. C 87,59, H 6,56.
Gef. „ 87,21, „ 6,49.

Diphenyl-p-anisyl-methan-azobenzol.

Darstellung aus Diphenylanisylcarbinol wie bei der Verbindung aus Phenyldianisylcarbinol. Hellgelbe, glänzende Nädelchen aus Alkohol-Äther, Schmelzpunkt 115°, unter stürmischer Gasentwickelung. Auch diese Verbindung wurde aus Diphenylanisylchlormethan nach Gombergs Methode (l. c.) dargestellt.

0,1526 g Substanz: 0,4624 g CO_2, 0,0832 g H_2O. — 0,1456 g Substanz: 10,4 ccm N (13°, 703 mm).

$C_{26}H_{22}ON_2$. Ber. C 82,54, H 5,82, N 7,93.
Gef. „ 82,64, „ 6,05, „ 7,80.

Diphenyl-p-anisyl-methansulfonsaures Natrium

wurde wie die entsprechende Phenyldianisylverbindung dargestellt. Das Natriumsalz kristallisiert beim Verdunsten der wässerigen Lösung über

[1]) Ber. 35, 3137 [1902].

Schwefelsäure in langgestreckten Blättchen; es löst sich leicht in Alkohol oder heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Am Lichte färbt es sich rot, beim Aufkochen mit verdünnten Säuren wird das Carbinol regeneriert.

0,1760 g Substanz: 0,3326 g CO_2, 0,0946 g H_2O. — 0,3040 g Substanz: 0,1520 g $BaSO_4$. — 0,2556 g Substanz: 0,0386 g Na_2SO_4.

$C_{20}H_{17}SO_4Na + 5\,H_2O$. Ber. C 57,50, H 5,79, S 6,86, Na 4,93.
Gef. „ 57,57, „ 5,97, „ 6,86, „ 4,89.

Diphenyl-p-anisylmethyl-phenyl-sulfon

bildet, auf gleichem Wege wie die Triphenylverbindung erhalten, zu Drusen vereinigte Nädelchen vom Schmelzpunkt 165 bis 166°.

0,1684 g Substanz: 0,4640 g CO_2, 0,0816 g H_2O. — 0,4572 g Substanz: 0,2604 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{22}O_3S$. Ber. C 75,36, H 5,31, S 7,73.
Gef. „ 75,15, „ 5,38, „ 7,82.

Viertes Kapitel.

Benzaurin und Diphenylchinomethan.

Bearbeitet von **R. Hallensleben.**

Entmethylierung des Phenyldianisylcarbinols: Benzaurin.

10 g Carbinol wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und verdünnte Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung zugegeben. Man kochte nun so lange, bis eine Probe sich vollständig in Alkali löste, was nach 12 Stunden der Fall war. Läßt man nun die Flüssigkeit in einer Schale an der Luft stehen, so kristallisieren rote, grünglänzende Prismen aus, die aus einem Sulfat des Benzaurins bestehen. Das aus diesem Salz abgeschiedene Benzaurin zeigte alle von Doebner[1]) beschriebenen Eigenschaften.

Hinzuzufügen ist, daß eine heiß gesättigte Lösung des Benzaurins in Sodalösung beim Erkalten prachtvoll rotviolette, flimmernde Blättchen abscheidet. Um festzustellen, daß beide Methylgruppen aus dem Carbinol abgespalten waren, wurde das Benzaurin mit Eisessig und Zinkstaub reduziert.

Das erhaltene Di-p-oxytriphenylmethan schmolz bei 161°, wie Doebner angibt.

Entmethylierung des Diphenylanisylcarbinols: p-Oxytriphenylcarbinol.

Die Verseifung des Diphenylanisylcarbinols geschah, wie eben beschrieben, mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure. Aus Äther-

[1]) Lieb. Ann. **217**, 227 [1883].

Benzol wurde die Benzolverbindung des p-Oxytriphenylcarbinols in kristallinischen Krusten erhalten, die, aus Benzol umkristallisiert, farblose Prismen lieferten, welche an der Luft bald verwitterten. Die Verbindung enthält 1 Mol. Kristallbenzol, das im Vakuum über Paraffin entweicht (C_6H_6. Gef. 22,23; ber. 22,03). Die Formel ist also $C_{19}H_{16}O_2 + C_6H_6$. Die benzolfreie Verbindung wurde durch Umkristallisieren aus Eisessig und Wasser in sechsseitigen Täfelchen erhalten vom Schmelzpunkt 143 bis 144° (Bistrzycki 138 bis 139°).

Diphenylchinomethan.

Das von uns erhaltene p-Oxytriphenylcarbinol sollte identisch sein mit dem von Bistrzycki und Herbst[1]) aus Oxytriphenylessigsäure erhaltenen Körper. Um dies zu kontrollieren, erhitzten wir unser Carbinol und beobachteten, daß, wie diese Autoren angeben, bei 90° $^1/_2$ Mol. Wasser entweicht. Als die Substanz aber über den Schmelzpunkt bis 150° erhitzt wurde, trat von neuem Dampfentwickelung ein. Dabei resultierte eine dunkelorange gefärbte, glasige Masse, welche, in Benzol gelöst, auf Ätherzusatz bald Prismen oder Nadeln absetzte, die zur Reinigung aus Äther-Benzol umkristallisiert wurden. Diese Verbindung ist das von Bistrzycki und Herbst[2]) beschriebene Diphenylchinomethan:



Orange gefärbte Nadeln oder Prismen mit violetter Oberflächenfarbe, Schmelzpunkt 168° (Bistrzycki und Herbst 167 bis 168°).

0,1488 g Substanz: 0,4812 g CO_2, 0,0738 g H_2O.
$C_{19}H_{14}O$. Ber. C 88,37, H 5,42.
Gef. „ 88,20, „ 5,51.

Da Bistrzycki und Herbst auf keine Weise imstande waren, diese Verbindung direkt aus ihrem Oxytriphenylcarbinol[3]) darzustellen, so lag die Vermutung nahe, daß unser Carbinol von dem ihrigen verschieden sei. Wir stellten uns daher zum Vergleich das Carbinol aus Oxytriphenylessigsäure nach ihrer Methode dar, erhielten aber genau dasselbe Resultat. Das Mißlingen der Versuche von Bistrzycki und Herbst rührt also nur davon her, daß sie nicht hoch genug erhitzt haben.

Verbindung von Diphenylchinomethan mit p-Oxytriphenylcarbinol.

Bistrzycki und Herbst haben das Zwischenprodukt, welches man beim Erhitzen des p-Oxytriphenylcarbinols erhält, als einen Carbinoläther aufgefaßt und unter dem Namen

[1]) Ber. 34, 3073 [1901]. — [2]) Ber. 36, 2335 [1903]. — [3]) Ber. 36, 2333 [1903].

p_2-Dioxyhexaphenyl-dimethyläther

beschrieben. Diese Verbindung ist aber nur ein lockeres Additionsprodukt des Chinons zu dem Carbinol, entsprechend den Chinonverbindungen der Phenole, da sie schon beim Umkristallisieren aus Äther in die beiden Komponenten zerfällt. Ebenso erhält man diese Doppelverbindung, wenn man die Benzollösungen der beiden Componenten vermischt und Ligroin zusetzt. Die Acetylverbindung dieser Doppelverbindung, welche Bistrzycki und Herbst unter dem Namen p_2-Diacetoxyhexaphenyldimethyläther beschreiben, ist wohl mit der Acetylverbindung des Carbinols identisch, da sie nach diesen Autoren denselben Schmelzpunkt besitzt, wenn auch die Analysen nicht stimmen. Jedenfalls erscheint eine Revision des auf die Abkömmlinge des Zwischenproduktes bezüglichen Teiles der Arbeit wünschenswert.

Aus dem Obigen geht hervor, daß wir gleichzeitig mit den Herren Bistrzycki und Herbst auf verschiedenen Wegen das Diphenylchinomethan entdeckt haben. Letzteren kommt aber die Priorität der Veröffentlichung zu.

Zur Charakterisierung des Diphenylchinomethans haben wir noch folgende Versuche angestellt.

p-Oxytriphenylmethansulfonsaures Natrium.

Dieses Salz erhält man sowohl aus dem Diphenylchinomethan, als auch aus dem p-Oxytriphenylcarbinol, wenn man die alkoholischen Lösungen dieser Substanzen mit Bisulfit behandelt und im übrigen verfährt, wie beim Phenyldianisylcarbinol beschrieben worden ist. Silberglänzende Blättchen. Bei der Analyse wurden Zahlen gefunden, die auf einen Gehalt von $3^1/_2$ Mol. Kristallwasser schließen lassen.

0,1698 g Substanz: 0,3322 g CO_2, 0,0830 g H_2O. — 0,3088 g Substanz: 0,1742 g $BaSO_4$. — 0,3378 g Substanz: 0,0560 g Na_2SO_4.

$C_{19}H_{15}SO_4Na + 3^1/_2H_2O$.	Ber.	C 53,64,	H 5,17,	S 7,53,	Na 5,41.
	Gef.	„ 53,36,	„ 5,43,	„ 7,74,	„ 5,37.

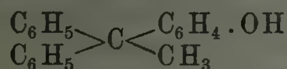
Einwirkung von Hydroxylamin auf Diphenylchinomethan.

Das Chinon und das Carbinol gaben mit einer Eisessiglösung von Hydroxylamin Kristalle, aus denen durch verdünnte, alkoholische Schwefelsäure wieder Hydroxylamin abgespalten werden konnte. Die Analyse führte aber nicht zu befriedigenden Resultaten.

Diphenylchinomethan und Magnesiummethyljodid.

Trägt man gepulvertes Diphenylchinomethan in die ätherische Magnesiummethyljodidlösung ein, so erhält man eine Substanz, die beim Umkristallisieren aus Essigsäure lange Nädelchen vom Schmelzpunkt 119 bis 120° liefert. Die Verbindung ist in Natronlauge löslich,

besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O$ und ist offenbar ein p-Oxy-triphenyläthan von der Formel



welches insofern von Interesse ist, als das vicinale Triphenyläthan noch nicht bekannt ist.

0,1456 g Substanz: 0,4662 g CO_2, 0,0906 g H_2O. — 0,1568 g Substanz: 0,5026 g CO_2, 0,0966 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O$.	Ber.	C 87,59,	H 6,57.
	Gef.	„ 87,33, 87,42,	„ 6,91, 6,84.

Fünftes Kapitel.

Anhydro-p-aminotriphenylcarbinol.

Nachdem Herr Hallensleben gefunden hatte, daß das p-Oxy-triphenylcarbinol beim Erhitzen unter Wasserabspaltung das entsprechende Chinon liefert, lag es nahe, zu versuchen, ob das p-Amino-triphenylcarbinol in analoger Weise das entsprechende Chinonimid geben würde. Als wir zu diesem Zwecke das p-Aminotriphenylcarbinol nach der von Baeyer und Löhr[1]) angegebenen Methode darstellten, fiel es uns auf, daß wir die Substanz nicht zum Kristallisieren bringen konnten, obgleich diese Autoren angeben, daß das Carbinol in farblosen, warzenförmigen Kristallen erhalten werden kann. Da wir vermuteten, daß dieser Umstand von einer Verunreinigung herrührte, suchten wir das Carbinol nach der Grignardschen Methode darzustellen, welche im allgemeinen sehr reine Produkte liefert.

Nach vergeblichen Versuchen, das Carbinol in der gewohnten Weise aus dem p-Aminobenzoesäuremethylester und der Magnesiumverbindung des Brombenzols darzustellen, ließen wir letzteres mit gutem Erfolge auf das p-Aminobenzophenon einwirken. Wegen der Schwerlöslichkeit des p-Aminobenzophenons in Äther wurde die einen Überschuß der Magnesium-Brombenzolverbindung enthaltende ätherische Lösung in einem Extraktionsapparat erhitzt, in dessen Hülse sich das Aminobenzophenon befand. Nach Beendigung der Reaktion wurde Wasser und soviel Essigsäure zugegeben, bis alle Magnesia sich gelöst hatte. Nach Zusatz von Ammoniak wurde darauf die ätherische Lösung mit Wasserdampf behandelt, der rote, harzige Rückstand in der Wärme in Alkohol gelöst und mit Pikrinsäure versetzt. Die Pikrinsäureverbindung, welche sich hierbei als rotes, aus rhomboederähnlichen Prismen bestehendes Pulver ausschied, wurde mit Benzol und immer neuen Mengen Ammoniak geschüttelt, bis sich alles gelöst hatte und letzteres sich nicht mehr gelb färbte. Aus der Benzollösung schieden sich nach der Konzentration farblose Blättchen oder Prismen ab, die zur Reinigung im

[1]) Ber. 23, 1621 [1890].

Soxhlet-Apparat aus Benzol umkristallisiert wurden. Je nach den Umständen erhält man die Substanz bald im freien Zustande und bald als Benzolverbindung. Die Substanz schmilzt gegen 300° unter Schwärzung und ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin schwer löslich. Die Analyse der im Wasserstoffstrom bei 160° getrockneten Substanz zeigte, daß hier ein Anhydrid des p-Aminotriphenylcarbinols vorliegt.

0,2241 g Substanz: 0,7225 g CO_2, 0,1199 g H_2O. — 0,2427 g Substanz: 11,9 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{19}H_{15}N$. Ber. C 88,72, H 5,84, N 5,45.
Gef. „ 87,93, „ 5,94, „ 5,43.

Verdünnte Mineralsäuren entziehen der Benzollösung dieses Anhydrids die Substanz augenblicklich. Aus der orangefarbigen Lösung des Sulfats kristallisiert nach kurzer Zeit das von Baeyer und Löhr beschriebene Salz des p-Aminotriphenylcarbinols aus. Dementsprechend wird aus der Lösung des Anhydrids in Säuren nicht die ursprüngliche Substanz, sondern das Carbinol ausgefällt, welches sich durch seine Löslichkeit in Äther von jenem unterscheidet. Die Umwandlung findet augenblicklich statt. Baeyer und Löhr haben nur Salze des Carbinols aufgefunden, welche noch Wasser enthalten. Es muß daher das Anhydrid mit einer trockenen Säure ein anderes Salz liefern. Dies ist nun auch tatsächlich der Fall. Bringt man eine ätherische Lösung von wasserfreier Oxalsäure mit der Benzollösung des Anhydrids zusammen, so bildet sich ein blutroter Niederschlag, der sich an der Luft, offenbar durch Wasseranziehung, in das orangegelbe Salz von Baeyer und Löhr verwandelt. Auch mit trockenem Chlorwasserstoff färbt sich die Benzollösung blutrot.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode in Benzollösung führte wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz zu keinem entscheidenden Resultat, da Werte gefunden wurden, welche zwischen dem einfachen und dem doppelten Molekulargewicht lagen, sich aber letzterem näherten; die Bestimmung soll daher gleich nach Wiederaufnahme der Arbeiten in einem geeigneten Lösungsmittel vorgenommen werden. Ist die Substanz in Lösung monomolekular, so könnte sie nur das Chinonimid oder ein inneres Imid nach Art der von E. und O. Fischer in den Rosanilinsalzen angenommenen Gruppe sein. Ist dagegen das Molekulargewicht das doppelte, was wegen des physikalischen Verhaltens der Substanz wahrscheinlich ist, so läge hier ein Polymerisationsprodukt einer dieser beiden Formen vor. Jedenfalls ist wohl anzunehmen, daß die blutroten Salze, welche trockene Säuren erzeugen, dem Fuchsin analog konstituiert sind, und es wird deshalb von besonderem Interesse sein, zu untersuchen, ob diese Salze mit trockenem Ammoniak das von uns dargestellte Anhydrid oder vielleicht die monomolekulare Form desselben liefern. Man sieht, daß hier die Aussicht eröffnet ist, das so viel erörterte Problem der Konstitution der Rosanilin-

salze auf experimentellem Wege zu lösen, und wir haben daher auch sogleich die entsprechenden Versuche bei dem Fuchsin begonnen. Trockenes, salzsaures p-Rosanilin wurde mit Pyridin übergossen und trockenes Ammoniak eingeleitet. Die Flüssigkeit entfärbte sich unter Abscheidung von farblosen Kristallen, die wohl Salmiak sind, und verhält sich ganz so wie die Homolkasche Farbbase. Bei der Wiederaufnahme der Arbeiten nach den Ferien sollen diese Versuche sofort zu Ende geführt werden, und wir veröffentlichen diese unvollkommenen, vorläufigen Beobachtungen nur, um einige Zeit ungestört den Gegenstand bearbeiten zu können.

Schließlich bemerken wir, daß unser Anhydrid in einer einfachen Beziehung zu den Anhydriden des p-Aminobenzylalkohols steht, welche in Beilsteins Handbuch (Ergänzungsbd. II, 646) unter dem Namen Anhydro-p-aminobenzylalkohol beschrieben sind, da das p-Aminotriphenylcarbinol nichts anderes als Diphenyl-p-aminobenzylalkohol ist. Diese durch Einwirkung von Säuren auf p-Aminobenzylalkohol erhaltenen Substanzen deuten je nach der Darstellung auf einen verschiedenen Grad der Polymerisation hin; es ist daher auch nicht ausgeschlossen, daß es gelingen kann, einen monomolekularen Repräsentanten dieser Gruppe zu erhalten.

---

272. Mit Victor Villiger: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

Vierte Mitteilung.

(München; Ber. 37, 597 [1904].)

Die allgemein gebräuchliche Annahme, daß die Farbsalze der Rosanilingruppe und der einfach alkylierten Derivate salzsaure Salze von Chinonimiden sind, läßt es notwendig erscheinen, daß bei Abspaltung von Salzsäure unter Ausschluß von Wasser entweder die Chinonimide selbst oder Umlagerungsprodukte derselben entstehen. Für diese einfache Konsequenz der Theorie fehlte bis jetzt jede experimentelle Grundlage, da außer der Homolkaschen Farbbase, über deren Natur man gänzlich im unklaren ist, keine Substanz bekannt war, welche als sauerstofffreie Base der Farbsalze angesehen werden könnte. Am Schluß der dritten Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan haben wir nun ein sauerstofffreies Anhydrid des p-Aminotriphenylcarbinols beschrieben, von welchem wir jetzt nachgewiesen haben, daß es die verdoppelte Molekularformel besitzt. Der Gedanke lag demnach nahe, daß hier ein Polymeres des Imids des Diphenylchinomethans, $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}C{:}\langle\overline{\underline{\quad\;}}\rangle{:}NH$, vorliegt, und daß es durch Veränderung der Bedingungen gelingen könnte, das monomolekulare Imid darzustellen. Um die Richtigkeit dieser Vermutung zu prüfen, wurde das phenylierte

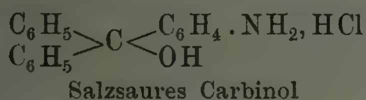
p-Aminotriphenylcarbinol bereitet, da v. Bandrowski[1]) gezeigt hat, daß das phenylierte Chinonimid beständig ist, während das nicht phenylierte bisher nicht erhalten werden konnte. Die Tatsachen bestätigten diese Erwartung vollständig. Das phenylierte p-Aminotriphenylcarbinol lieferte unter den Umständen, wo das nicht phenylierte die farblose, dimolekulare Verbindung gibt, eine bromrote, monomolekulare Base von der Zusammensetzung der phenylierten Iminoverbindung und allen Eigenschaften, die man einem solchen Körper zuschreiben kann. Dadurch ist also für die einfach amidierte Reihe diese Forderung der Theorie erfüllt, und es bleibt nur noch übrig zu prüfen, ob dasselbe auch bei den eigentlichen Farbstoffen, wie beim Fuchsin, der Fall ist. Mit diesen Versuchen sind wir augenblicklich beschäftigt.

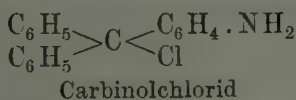
Die dimolekulare Anhydroverbindung des p-Aminotriphenylcarbinols haben wir zuerst durch die Einwirkung von Brombenzolmagnesium auf p-Aminobenzophenon erhalten, indem das Produkt mit Pikrinsäure behandelt und das Pikrat mit einer Base zersetzt wurde. Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß die Bildung des Anhydrids der Behandlung mit Pikrinsäure zuzuschreiben ist. Diese anfangs auffallende Tatsache erklärt sich leicht durch den Umstand, daß alle wasserfreien Salze des Carbinols mit Basen das Anhydrid liefern. Die eigentümliche Wirkung der Pikrinsäure ist daher nur dem Umstande zuzuschreiben, daß diese Säure besonders leicht wasserfreie Salze gibt. Da die Salzbildung des p-Aminotriphenylcarbinols bei dieser Reaktion eine so wichtige Rolle spielt, so müssen wir etwas ausführlicher auf dieselbe eingehen und namentlich die Nomenklatur, welche noch nicht ausgebildet ist, festlegen.

Man ist jetzt gewohnt, den Alkohol in der Triphenylmethangruppe Carbinol und das entsprechende Chlorid Triphenylmethylchlorid zu nennen. Diese Bezeichnungsweise hat den Übelstand, daß die Gruppierung um einen Mittelpunkt, wie es bei so komplizierten Substanzen wünschenswert ist, fortfällt, und wir ziehen es daher vor, die Derivate des Carbinols auch als solche zu bezeichnen und das Triphenylmethylchlorid daher Triphenylcarbinolchlorid zu nennen. p-Aminotriphenylcarbinol kann mit 1 Mol. Salzsäure der Theorie nach zunächst ein Ammoniumsalz geben und zweitens ein dem Triphenylcarbinolchlorid entsprechendes wasserärmeres Salz, in welchem das Chlor sich am Methankohlenstoff befindet. Das erstere wollen wir Ammoniumsalz des Carbinols nennen, das zweite Carbinolchlorid. Nach der Theorie der chinoiden Gruppen lagert sich das letztere in das salzsaure Chinonimid um, während Rosenstiehl die Ansicht vertritt, daß das unveränderte Carbinolchlorid der Farbstoff ist. Da es uns unmöglich war, das wasserfreie Salz in diesen beiden Formen darzustellen, und wir immer nur eine und zwar stark gefärbte Form beobachtet haben, wollen wir zunächst annehmen,

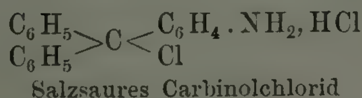
[1]) Monatsh. für Chemie 9, 133 [1888].

daß die Theorie der chinoiden Gruppen richtig ist, und daß ein Carbinolchlorid daher nicht existiert. Die Verbindung, von der wir voraussetzen, daß sie das Salz eines Chinonimids ist, wollen wir der Kürze halber das Farbsalz nennen. Wie das Fuchsin nach Rosenstiehl noch 3 Mol. Chlorwasserstoff aufnimmt, so vermag das Farbsalz des Aminotriphenylcarbinols noch 1 Mol. Salzsäure zu binden unter Bildung eines farblosen Dichlorides, welches wir Chlorhydrat des Carbinolchlorides nennen wollen. Dieses Chlorhydrat verliert zunächst 1 Mol. Salzsäure und geht in das Farbsalz über; entzieht man dem Farbsalz 1 Mol. Chlorwasserstoff, so bildet sich das dimolekulare Kondensationsprodukt der Farbbase, als welche wir das Chinonimid betrachten.


Salzsaures Carbinol


Carbinolchlorid


Farbsalz


Salzsaures Carbinolchlorid

Erster Abschnitt.

Derivate des p-Aminotriphenylcarbinols.

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß die Bildung des von uns beobachteten Anhydrides auf der Entstehung eines wasserfreien Pikrates beruht, sind wir zur Darstellung der Verbindungen dieser Reihe wieder zu dem Verfahren von Baeyer und Löhr[1]) zurückgekehrt, welches mit einigen Modifikationen gute Resultate liefert.

Darstellung des p-Amino-triphenylcarbinols.

Das bei der Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Benzol entstehende p-Nitrotriphenylmethan ist seiner unerquicklichen Eigenschaften wegen schwer zu reinigen. Wir reduzierten daher das Rohprodukt mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol und erhielten nach entsprechender Behandlung rohes p-Aminotriphenylmethan, dem eine durch Umkristallisieren nur schwer zu entfernende Verunreinigung in beträchtlicher Menge anhaftete. Die Reinigung ließ sich leicht bewerkstelligen durch Destillation der rohen Base im Vakuum; sie geht hierbei unter 12 mm Druck bei 248° als farbloser Sirup über, während das Nebenprodukt, welches nicht näher untersucht wurde, als glasig erstarrende Masse zurückbleibt. Durch Behandlung des Destillates mit Benzol erhält man die Substanz in großen, farblosen Kristallen, welche bei 83,5° schmelzen und beim Liegen an der Luft unter Verlust von Kristallbenzol verwittern.

[1]) Ber. 23, 1621 [1890].

Für die Acetylverbindung des p-Aminotriphenylmethans liegen in der Literatur verschiedene Schmelzpunktsangaben vor; Baeyer und Löhr geben (l. c.) den Schmelzpunkt 157° an, O. Fischer und Fränkel[1]) für das aus Benzhydrol und Anilin[2]) dargestellte Präparat 168 bis 169°, O. und G. Fischer[3]) endlich 176°. Wir haben neuerdings bei sorgfältig durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigter Substanz den Schmelzpunkt 166 bis 167° beobachtet, wobei besonders darauf hingewiesen sei, daß auch das nach O. Fischer und Rosers Methode dargestellte Präparat eine Acetylverbindung von dem nämlichen Schmelzpunkt gab.

Zur Umwandlung des Acetyl-p-aminotriphenylmethans in das acetylierte Aminocarbinol wurden 50 g des ersteren in 500 g Eisessig gelöst und die auf 75 bis 80° erwärmte Lösung portionenweise mit einer Auflösung von 25 g Chromsäure in 25 ccm Wasser versetzt, wobei jedesmal gewartet wurde, bis die anfänglich auftretende rote Farbe der Flüssigkeit in Braungrün übergegangen war. Schließlich wurde so lange auf circa 80° erwärmt, bis die Lösung gelbgrüne Farbe angenommen hatte. Das Carbinol läßt sich aus der Flüssigkeit durch allmähliches Ausspritzen leicht als Kristallpulver erhalten und wird am besten durch Kristallisation aus siedendem Xylol gereinigt.

Bei der Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Acetyl-p-aminotriphenylcarbinol ist darauf zu achten, daß man die Einwirkung der Säure möglichst abkürzt. Folgende Methode erwies sich als zweckmäßig: 20 g der feingeriebenen Acetylverbindung wurden mit 1 l verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) unter Zusatz von 120 ccm Alkohol bis zur Auflösung gekocht, was etwa 3 Stunden beansprucht. Aus der durch Filtrieren von geringen Mengen Harz befreiten, roten Flüssigkeit wurde die Base durch Natronlauge und Aufnehmen in Äther isoliert. Schichtet man nun die Ätherlösung auf $^1/_4$ l normaler Salzsäure, so beginnt nach kurzem Stehen das orangefarbene, salzsaure Salz des p-Aminotriphenylcarbinols auszukristallisieren; es kann durch Wiederholung dieser Behandlung vollständig gereinigt werden. Das abgesaugte, mit Äther und verdünnter Salzsäure gewaschene Salz wird schließlich im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Aus den salzsauren Mutterlaugen können durch Isolierung der Base mit Alkali und Äther und abermalige Behandlung mit kleineren Mengen normaler Salzsäure weitere Quantitäten weniger reinen Salzes gewonnen werden.

Aus dem Salze endlich erhält man das Aminotriphenylcarbinol in bekannter Weise; es ist uns nicht gelungen, dasselbe in kristallisierter Form zu gewinnen, während Baeyer und Löhr angeben, die Base in Kristallwarzen erhalten zu haben.

---

[1]) Lieb. Ann. **241**, 367 [1887]. — [2]) O. Fischer und Roser, Lieb. Ann. **206**, 155 [1881]. — [3]) Ber. **24**, 728 [1891].

Erstes Kapitel.

Salze des p-Aminotriphenylcarbinols.

Baeyer und Löhr haben in der zitierten Abhandlung nur Ammoniumsalze des Aminotriphenylcarbinols beschrieben, während die Farbsalze und die Salze mit zwei Säureresten bisher unbekannt geblieben sind. Diese Lücke soll durch das Folgende ausgefüllt werden.

Salzsaures p-Aminotriphenylcarbinol.

Das, wie oben beschrieben, dargestellte Salz bildet im reinen Zustande hell orangefarbige Blätter, weniger reine Präparate sind rotorange gefärbt. Baeyer und Löhr (l. c.) geben auf Grund einer Chlorbestimmung an, daß das Salz Kristallwasser enthalte; die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zeigte jedoch, daß diese Angabe irrtümlich ist.

0,2408 g Substanz: 0,6456 g CO_2, 0,1283 g H_2O.

$C_{19}H_{17}ON.HCl$. Ber. C 73,19, H 5,78.
Gef. „ 73,12, „ 5,92.

Die Verbindung mit 1 Mol. Kristallwasser würde erfordern: C 69,20, H 6,07.

Bei dem Versuch, das salzsaure Salz durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in das Farbsalz überzuführen, begann bei 130° unter Dunklerwerden der Kristalle langsam Wasser wegzugehen; bei 150° schmolzen dieselben zu einem roten Sirup zusammen, der wohl größtenteils aus dem Farbsalz bestehen dürfte. Gleichzeitig tritt aber, entsprechend den Angaben von Baeyer und Löhr, tiefergreifende Zersetzung ein, da das Produkt sich nicht mehr vollständig in heißer, verdünnter Salzsäure auflöst.

Salzsaures p-Amino-triphenylcarbinol-chlorid.

Zur Darstellung dieses Salzes wurden 2 g salzsaures p-Aminocarbinol mit 50 g wasserfreiem Äther übergossen und mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Das Salz löst sich allmählich mit hell gelbroter Farbe auf, und nach einiger Zeit beginnen weiße Nadeln auszukristallisieren, die schließlich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Die durch Absaugen unter Abschluß der Feuchtigkeit und Waschen mit Äther von überschüssiger Salzsäure befreite Substanz stellt im reinen Zustande weiße, verfilzte Nadeln dar, die sehr feuchtigkeitsempfindlich sind und sich beim Liegen an der Luft bald unter Schmierigwerden rot färben. Infolge dieser Eigenschaft gab die Analyse der im trockenen Luftstrom vom Äther befreiten Verbindung auch nur annähernd stimmende Zahlen.

0,2135 g Substanz: 0,5301 g CO_2, 0,1061 g H_2O. — 0,2049 g Substanz: 7,8 ccm N (13°, 722 mm). — 0,2171 g Substanz: 12,35 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge. — 0,3589 g Substanz: 20,65 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge.

$C_{19}H_{17}NCl_2$. Ber. C 69,09, H 5,15, N 4,24, Cl 21,52.
Gef. „ 67,72, „ 5,52, „ 4,28, „ 20,19, 20,43.

Übergießt man das Chlorid mit Alkohol, so löst es sich alsbald mit roter Farbe auf, und nach einigem Stehen der Lösung kristallisieren weiße Nadeln aus, welche nicht näher untersucht wurden, die aber ihrer Bildung und ihrem Verhalten nach das salzsaure Salz des p-Aminotriphenylcarbinoläthyläthers sein dürften.

Beim Erhitzen des salzsauren Aminotriphenylcarbinolchlorids im trockenen Wasserstoffstrom auf 100° verliert dasselbe 1 Mol. Chlorwasserstoff, und es bleibt ein intensiv orangerotes Pulver zurück, das sich zum Unterschied von dem gewöhnlichen salzsauren Aminotriphenylcarbinol leicht mit roter Farbe in Chloroform auflöst und beim Verdunsten des letzteren im Vakuum als roter Sirup zurückbleibt. Bei der Titration brauchten 0,2758 g Substanz: 9,55 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge, entsprechend einem Chlorgehalt von 12,29 Proz. (Ber. für $C_{19}H_{16}NCl$ 12,10). Es liegt hier also ohne Zweifel das sauerstofffreie Farbsalz vor. Sowohl das letztere als auch das weiße Dichlorid lassen sich durch Behandlung mit trockenem Pyridin leicht in das polymere Anhydro-p-aminotriphenylcarbinol überführen.

Pikrate des p-Aminotriphenylcarbinols.

Das im fünften Kapitel der vorigen Mitteilung beschriebene Pikrat ist ein Salz der Farbbase. Es bildet sich leicht aus dem Carbinol beim Behandeln mit alkoholischer Pikrinsäure in der Siedehitze oder aus dem Anhydrocarbinol, wenn man dasselbe in verdünnter, benzolischer Lösung mit einer Auflösung von Pikrinsäure in Benzol versetzt. Es ist ausgezeichnet durch seine rote Farbe, sowie durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol. Bei der Behandlung mit trockenem Pyridin oder beim Schütteln mit Ammoniak und Benzol geht es in das Anhydrocarbinol über.

0,2442 g Substanz: 0,5505 g CO_2, 0,0827 g H_2O. — 0,2355 g Substanz: 23,9 ccm N (11°, 725 mm).

$C_{19}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 61,73, H 3,70, N 11,52.
Gef. „ 61,48, „ 3,76, „ 11,56.

Ein von dem eben beschriebenen verschiedenes Salz, nämlich das pikrinsaure Aminotriphenylcarbinol, erhält man in orangefarbigen, in Alkohol leicht löslichen Blättchen, wenn man die Benzollösung des Aminocarbinols allmählich zu einer Auflösung von Pikrinsäure in Benzol zusetzt. Mit Pyridin behandelt, gibt dieses Pikrat das Aminocarbinol zurück. Bei der Analyse zeigte sich, daß diese Verbindung Kristallbenzol enthielt, das selbst bei wochenlangem Verweilen im Vakuum nur unvollständig entwich.

Rhodanide des p-Aminotriphenylcarbinols.

Versetzt man die Lösung des salzsauren p-Aminotriphenylcarbinols mit Rhodanammonium, oder verreibt man das Anhydrocarbinol anhaltend mit wässeriger Rhodanwasserstoffsäure, so erhält man ein rotes

Öl, welches vielleicht aus dem wasserfreien Rhodanid besteht, das aber nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Ein farbloses Doppelsalz des Rhodanids mit Salzsäure, welches wahrscheinlich die Konstitution des salzsauren Aminotriphenylcarbinol-rhodanids $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C<\frac{C_6H_4 . NH_2, HCl}{SCN}$ besitzt, entsteht, wenn man folgendermaßen verfährt: 3 g salzsaures p-Aminotriphenylcarbinol und 3 g Rhodanammonium wurden in 40 g 90 proz. Alkohol gelöst und die rote, klare Lösung zu 50 g Salzsäure (1 : 1) zugesetzt. Eine etwa entstandene Trübung wird durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol in Lösung gebracht. Nach kurzem Stehen wird die Mischung heller, und auf Zusatz von mehr verdünnter Salzsäure beginnt jetzt das salzsaure p-Aminotriphenylcarbinolrhodanid in farblosen Nadeln auszukristallisieren. Die mit verdünnter Salzsäure gewaschene und im Vakuum über Natronkalk getrocknete Verbindung bildet einen aus langen Nadeln bestehenden Filz; sie ist ungleich beständiger als das oben beschriebene, analog zusammengesetzte Dichlorid; bei der Behandlung mit Pyridin geht sie, wie alle wasserfreien Salze, in das Anhydro-p-aminocarbinol über.

0,1774 g Substanz: 0,4408 g CO_2, 0,0798 g H_2O. — 0,2230 g Substanz: 0,0905 g AgCl. — 0,2235 g Substanz: 15,4 ccm N (5°, 716 mm).

$C_{20}H_{17}N_2ClS$.	Ber.	C 68,09,	H 4,82,	N 7,94,	Cl 10,07.
	Gef.	„ 67,77,	„ 5,00,	„ 7,95,	„ 10,04.

Zweites Kapitel.

Die Anhydroverbindung des p-Aminotriphenylcarbinols.

In der Einleitung ist angegeben worden, daß man diese Verbindung stets erhält, wenn man die sauerstofffreien Salze des p-Aminotriphenylcarbinols mit Basen behandelt. Man geht zu ihrer Darstellung am zweckmäßigsten von dem Pikrat aus und behandelt dasselbe entweder, wie in der vorigen Abhandlung mitgeteilt wurde, mit Ammoniak und Benzol oder besser mit trockenem Pyridin. Als das Pikrat mit dem gleichen Gewicht Pyridin in einer Reibschale verrieben wurde, löste es sich zunächst mit heller Farbe auf, dann erstarrte die Masse zu hellgelben Kristallen von Pyridinpikrat. Auf Zusatz von Wasser löst sich das letztere auf, und die Anhydroverbindung wird als weißes Pulver gefällt. Zur Befreiung von Pikrinsäure wäscht man dieses öfter mit Ammoniak und kristallisiert nach dem Trocknen mehrmals aus heißem Pyridin um. Man erhält die Substanz so als Kristallpyridinverbindung in farblosen, langen, flachen Nadeln, denen kleine Mengen einer in rhombischen Täfelchen kristallisierenden Verbindung beigemengt sind. Die letztere Substanz stellt vielleicht ein höheres Polymeres dar, möglicherweise beruht der Unterschied in der Kristallform auch nur auf einem verschiedenen Pyridingehalt.

Zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde die Verbindung bei 160° im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei sie einen Gewichtsverlust von 29,53 Proz. (in einem anderen Falle 29,77 Proz.) erlitt (berechnet für eine Verbindung $(C_{19}H_{15}N)_2 + 3\,C_5H_5N$ 31,56 Proz.).

0,2436 g Substanz: 0,7853 g CO_2, 0,1289 g H_2O. — 0,2243 g Substanz: 0,7246 g CO_2 (nach Messinger).

$C_{19}H_{15}N$.	Ber.	C 88,72,	H 5,84.
	Gef.	„ 87,92, 88,10,	„ 5,88.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode in Pyridin (Konstante 26,7). 13,50 g Pyridin. — 0,0920 g Substanz: c 0,035°. — 0,2185 g Substanz: c 0,088°. — 0,3793 g Substanz: c 0,123°.

$(C_{19}H_{15}N)_2$. Ber. M 514. Gef. M 520, 491, 610.

Aus der Molekulargewichtsbestimmung geht unzweideutig hervor, daß die Verbindung das dimolekulare Polymere des einfachen Anhydroaminotriphenylcarbinols darstellt. Damit stehen auch ihre physikalischen Eigenschaften: Farblosigkeit, Schwerlöslichkeit, hoher Schmelzpunkt (gegen 300° unter Zersetzung), im Einklang. In chemischer Hinsicht dagegen verhält sich die Anhydroverbindung ganz, wie man es von einem monomolekularen Chinonimid erwarten konnte. Sie gibt bei der Behandlung mit trockenen Säuren, wie schon in der vorhergehenden Mitteilung erwähnt wurde, momentan die roten, sauerstofffreien Farbsalze. Versetzt man beispielsweise eine stark verdünnte benzolische Lösung der Anhydrosubstanz mit Pikrinsäure, so bildet sich das hochrote, in Alkohol schwer lösliche, hydroxylfreie Pikrat, woraus die Base dargestellt worden war, zurück. Mit wässerigen Säuren dagegen erhält man die wenig gefärbten Ammoniumsalze des Aminotriphenylcarbinols.

Drittes Kapitel.
p-Nitrotriphenylcarbinol.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen wurden in der Hoffnung dargestellt, daß es uns gelingen würde, die den Farbsalzen isomeren Formen, welche den Säurerest am Methankohlenstoffatom gebunden enthalten, darzustellen. Wir suchten dieses Ziel in der Weise zu erreichen, daß wir im p-Nitrotriphenylcarbinol das Hydroxyl durch den Rest der Rhodanwasserstoffsäure oder der Benzolsulfinsäure ersetzten und dann die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduzierten. Es ist uns indessen nicht geglückt, eine dem gefärbten Rhodanid bzw. benzolsulfinsauren Salz des Aminocarbinols isomere Verbindung zu isolieren, indem wir stets nichts anderes erhielten, als was man beim Zusammenbringen des Aminocarbinols mit Säuren bekommt, woraus hervorgeht, daß die Valenz des Carbinolkohlenstoffs in der Aminoverbindung nicht imstande ist, mit Säureresten esterartige Verbindungen zu geben.

Als wir für den genannten Zweck p-Nitrotriphenylcarbinol durch Oxydation von p-Nitrotriphenylmethan nach der Methode von Baeyer und Tschacher[1]) darstellen wollten, zeigte es sich, daß man auf diesem Wege zu keinem reinen Produkt gelangen kann. Das Rohprodukt enthält zwar das gesuchte Nitrocarbinol, wie sich durch die Überführung in die orangefarbigen Salze des p-Aminocarbinols bei der Behandlung mit Eisessig und Stanniol leicht nachweisen läßt, demselben sind aber stets beträchtliche Mengen von p-Nitrobenzophenon beigemengt, das durch zu weitgehende Oxydation aus dem Carbinol entsteht und welches man beim Umkristallisieren seiner Schwerlöslichkeit wegen alsbald im reinen Zustande erhält. Die von Baeyer und Tschacher als Nitrotriphenylcarbinol beschriebene Verbindung dürfte annähernd reines p-Nitrobenzophenon gewesen sein. Dies geht aus dem angegebenen Schmelzpunkt hervor, welcher von demjenigen des unten beschriebenen wirklichen p-Nitrotriphenylcarbinols erheblich abweicht; durch diese Annahme erklärt sich auch die bisher schwer verständliche Angabe dieser Autoren, daß das vermeintliche Nitrocarbinol bei der Reduktion in Amidobenzophenon übergehe.

Da hiernach die Gewinnung von p-Nitrotriphenylcarbinol aus dem Nitromethan mit Schwierigkeiten verknüpft war, wurde mit gutem Erfolg ein anderer Weg eingeschlagen. p-Nitrobenzophenon, das man aus Nitrodiphenylmethan leicht erhält, läßt sich durch Phosphorpentachlorid in p-Nitrobenzophenonchlorid überführen, welches durch Kondensation mit Benzol vermittelst Aluminiumchlorid in das Chlorid des p-Nitrotriphenylcarbinols verwandelt werden kann.

p-Nitrobenzophenonchlorid.

Das für die folgenden Versuche nötige p-Nitrodiphenylmethan stellten wir durch Kondensation von p-Nitrobenzylchlorid mit Benzol vermittelst Aluminiumchlorids nach der von Gabriel und Stelzner[2]) für das o-Nitrodiphenylmethan angegebenen Methode dar, doch fanden wir es zweckmäßig, weniger Aluminiumchlorid anzuwenden, da sich hierbei weniger Nebenprodukte bilden. Das angewendete Mengenverhältnis war folgendes: 100 g Nitrobenzylchlorid, 400 g Benzol, 500 g Schwefelkohlenstoff, 100 g Aluminiumchlorid (Kahlbaum).

Das nach Beendigung der Reaktion in gewohnter Weise isolierte Produkt wurde zur Entfernung teeriger Nebenprodukte im Vakuum destilliert; es siedet unter 11 mm Druck um 202°. Zur Überführung in Nitrobenzophenon oxydiert man das Nitrodiphenylmethan mit Chromsäure in Eisessiglösung[3]), wobei man zweckmäßig einen großen Überschuß von Chromsäure anwendet. Wir verfuhren folgendermaßen:

---

[1]) Ber. 23, 1623 [1890]. — [2]) Ber. 29, 1303 [1896]. — [3]) Basler, Ber. 16, 2717 [1883].

80 g Nitrodiphenylmethan wurden in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und zu der zum Sieden erhitzten Lösung 200 g 50 proz. wässerige Chromsäurelösung zugetropft. Als nach ungefähr zweistündigem Kochen eine Probe durch Wasser alsbald kristallinisch gefällt wurde, isolierten wir das Produkt durch Wasserzusatz und reinigten es durch Kristallisation aus Eisessig.

Zur Umwandlung des Nitrobenzophenons in sein Chlorid erhitzt man dasselbe mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphorpentachlorid im Ölbade am Rückflußkühler auf 140 bis 150°. Die Reaktion ist nach ungefähr einer Stunde beendet, und der nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids im Kolben bleibende Rückstand erstarrt nach dem Erkalten leicht kristallinisch. Zur Befreiung von anhaftenden Phosphorchloriden wird die Kristallmasse in Benzol aufgenommen, die Lösung mit Eiswasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium abdestilliert. Beim Kristallisieren des Rückstandes aus warmem Ligroin erhält man das Nitrobenzophenonchlorid in schwach gelblichen, rhombischen Blättern vom Schmelzpunkt 56 bis 57°, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Ligroin leicht löslich sind.

0,2074 g Substanz: 0,4228 g CO_2, 0,0636 g H_2O. — 0,3944 g Substanz: 0,3995 g AgCl.

$C_{13}H_9O_2NCl_2$. Ber.	C 55,32,	H 3,19,	Cl 25,18.
Gef.	„ 55,60,	„ 3,41,	„ 25,06.

p-Nitrotriphenylcarbinolchlorid.

100 g p-Nitrobenzophenonchlorid wurden in 500 g Benzol gelöst und nach Zusatz von 60 g Aluminiumchlorid (in zwei Portionen) im Ölbade erwärmt. Als nach drei- bis vierstündigem Sieden die Chlorwasserstoffentwickelung nachgelassen hatte, wurde die braune Benzollösung, welche noch etwas unverändertes Nitrobenzophenonchlorid enthielt, von dem auf dem Boden des Kolbens befindlichen, schweren, schwarzen Öl abgegossen, letzteres durch Zusatz von Eis und Salzsäure zersetzt und das Produkt in Benzol aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Benzols erhält man einen schwarzen Sirup, der zu einer dunkelbraunen Kristallmasse erstarrt. Zur Reinigung reibt man das Rohprodukt mit Sand zusammen und extrahiert die Mischung im Soxhletschen Apparat mit Ligroin. Die reine Verbindung kristallisiert aus warmem Ligroin in langen, fast farblosen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 92 bis 93°; sie ist schwer löslich in kaltem Ligroin, in den anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,2386 g Substanz: 0,6177 g CO_2, 0,0948 g H_2O. — 0,3827 g Substanz: 0,1654 g AgCl.

$C_{19}H_{14}O_2NCl$. Ber.	C 70,48,	H 4,33,	N 10,97.
Gef.	„ 70,61,	„ 4,41,	„ 10,69.

p-Nitrotriphenylcarbinol.

Diese Verbindung wird aus der vorigen erhalten, wenn man die letztere mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Aufnehmen in Äther keine Chlorreaktion mehr gibt. Das Carbinol läßt sich am besten aus warmem, hochsiedendem Ligroin kristallisieren; in den übrigen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Es bildet kurze Prismen vom Schmelzpunkt 97 bis 98°.

0,2350 g Substanz: 0,6444 g CO_2, 0,1070 g H_2O.

$C_{19}H_{15}O_3N$. Ber. C 74,75, H 4,92.
Gef. „ 74,79, „ 5,06.

Das p-Nitrotriphenylcarbinol ist durch gelinde Behandlung mit Reduktionsmitteln leicht in p-Aminotriphenylcarbinol überführbar. Läßt man z. B. auf die Eisessiglösung des Carbinols (oder seines Chlorids) in der Kälte Stanniol einwirken, so erhält man alsbald eine orangerote Lösung; isoliert man daraus die Base mit Natronlauge und Äther und schüttelt die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure, so kristallisiert bald das im ersten Kapitel beschriebene, charakteristische, salzsaure p-Aminotriphenylcarbinol in orangefarbigen Blättern aus.

p-Nitro-triphenylcarbinol-rhodanid.

Eine Lösung von 6 g p-Nitrotriphenylcarbinolchlorid in dem doppelten Gewicht Benzol wurde zu einer alkoholischen Rhodanammoniumlösung (12 g Rhodanammonium in 60 g Alkohol) zugesetzt. Die Umsetzung tritt momentan unter Abscheidung von Salmiak ein. Nach kurzem Stehen wurde mit Wasser gefällt, in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und nach dem Abdestillieren des Äthers aus heißem Alkohol kristallisiert. Die Verbindung bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 114 bis 115°; sie ist schwer löslich in kaltem Alkohol oder Ligroin, ziemlich leicht löslich in Eisessig, leicht löslich in den anderen Solventien. Da die Verbrennung nach der gewöhnlichen Methode zu niedrige Werte für Kohlenstoff gab, wurde die Kohlenstoffbestimmung nach Messingers Methode ausgeführt.

0,2096 g Substanz: 0,5348 g CO_2. — 0,2531 g Substanz: 0,0942 g H_2O. — 0,2247 g Substanz: 16,2 ccm N (9°, 713 mm).

$C_{20}H_{14}O_2N_2S$. Ber. C 69,36, H 4,05, N 8,09.
Gef. „ 69,59, „ 4,14, „ 8,14.

Bei der Behandlung mit Eisessig und Stanniol ging das Rhodanid leicht mit orangeroter Farbe in Lösung. Um das etwa entstandene p-Aminotriphenylcarbinolrhodanid nicht zu verseifen, wurde bei der Isolierung des Produktes keine Natronlauge verwendet, sondern nach dem Verdünnen mit Wasser in Äther aufgenommen und der Äther

durch Schütteln mit Bicarbonat von Essigsäure befreit. Der Äther enthielt lediglich Aminotriphenylcarbinol, wie durch Behandlung mit Normal-Salzsäure nachgewiesen wurde. Die Rhodangruppe war also bei der Reduktion abgespalten worden.

p-Nitrotriphenylmethyl-phenylsulfon.

Diese Verbindung erhält man durch Erwärmen eines Gemisches gleicher Gewichtsteile von p-Nitrotriphenylcarbinolchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium auf dem Wasserbade und Extraction der Masse mit Benzol.

Das Sulfon kristallisiert aus Eisessig in rhombischen Blättern, die bei 167 bis 168° schmelzen, es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Äther, Alkohol und Eisessig. Die Reduktion mit Eisessig und Stanniol gab das nämliche Resultat wie bei dem entsprechenden Rhodanid.

0,2861 g Substanz: 8,2 ccm N (6°, 720 mm).

$C_{25}H_{19}O_4NS$. Ber. N 3,26. Gef. N 3,31.

Zweiter Abschnitt.

p-Phenylamino-triphenylcarbinol (Anilidotriphenylcarbinol) und das Anhydrid desselben.

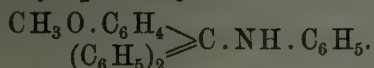
Das phenylierte p-Aminotriphenylcarbinol erhält man am bequemsten aus dem in den früheren Mitteilungen [1]) beschriebenen Mono-p-anisyldiphenylcarbinol durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen den Anilinrest und Behandlung des gebildeten Anisyldiphenylcarbinolanilids mit Benzoesäure. Bei dieser Methode, welche der Anilinblaudarstellung [2]) nachgebildet ist, wird der Methoxylrest unter Austritt von Holzgeist durch den Anilidorest verdrängt.

Aus den Salzen des Phenylaminocarbinols, welche schwarze Kristallpulver darstellen und, soweit sie untersucht wurden, hydroxylfrei sind, erhält man beim Behandeln mit Alkali das gesuchte monomolekulare Phenylimid in roten, mit bromroter Farbe löslichen Kristallen. Bei der Einwirkung sehr verdünnter Säuren lagert dieses Wasser an und geht in das farblose, entsprechende Carbinol über, welches seinerseits wieder mit konzentrierteren Säuren die dunkeln, hydroxylfreien Salze des Phenylimids liefert. Ein Polymeres des Phenylimids, das dem dimolekularen Anhydro-p-aminotriphenylcarbinol entspräche, konnten wir nicht beobachten.

---

[1]) Ber. 35, 3027 [1902]; 36, 2789 [1903]. — [2]) Vgl. auch die Überführung des Tri-p-anisylcarbinols in Anilinblau in der zweiten Mitteilung: Ber. 35, 3030 [1902].

Diphenyl-p-anisyl-carbinol-anilid,



Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man das in der vorigen Mitteilung[1]) beschriebene Chlorid des Diphenylanisylcarbinols in Benzollösung mit einem Überschuß von trockenem Anilin, gibt nach kurzem Stehen Soda zu und entfernt das Benzol, sowie das überschüssige Anilin durch Behandlung mit Wasserdampf. Der glasig erstarrte Rückstand wird nach dem Übergießen mit Äther bald kristallinisch und kann durch wiederholtes Kristallisieren aus diesem Lösungsmittel in warzenförmig verwachsenen Täfelchen erhalten werden. Schmelzpunkt 138 bis 139°. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leichter in Äther, leicht löslich in den anderen Lösungsmitteln. Durch Behandlung mit Eisessig und anderen organischen Säuren wird sie unter Abspaltung von Holzgeist in das Phenylimid des Diphenylchinomethans umgelagert. Mineralsäuren spalten den Anilinrest unter Rückbildung von Diphenylanisylcarbinol ab.

0,4642 g Substanz: 16,0 ccm N (12°, 721 mm).

$C_{26}H_{23}ON$. Ber. N 3,84. Gef. N 3,89.

Phenylimid des 7.7-Diphenylchinomethans,



Die Umwandlung des eben beschriebenen Anilids in das Phenylimid des Diphenylchinomethans gelingt am besten mit Hilfe von Benzoesäure. 1 Mol.-Gew. Anilid wird mit $^1/_3$ Mol.-Gew. Benzoesäure gemischt und das Gemenge nach der Verflüssigung durch etwas Benzol 20 Stunden im Wasserbade erwärmt. Die rote Masse löst man hierauf, um etwa unverändert gebliebenes Anilid zu zerstören, in wenig Eisessig, gibt verdünnte Salzsäure bis zur beginnenden Trübung hinzu und läßt $^1/_2$ Stunde stehen. Das nach entsprechender Behandlung durch Ausdampfen von Spuren Anilin befreite Produkt verwandelt man zur Reinigung in das Pikrat, indem man die heiße Benzollösung mit einer 10proz. benzolischen Auflösung von 1 Mol.-Gew. Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat scheidet sich aus der roten Lösung allmählich in schwarzvioletten, flachen Nadeln ab, die nach dem Absaugen mit Benzol gewaschen werden. Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich die Überführung in das Sulfat. Man übergießt zu diesem Zwecke das Pikrat mit Äther, schüttelt bis zur vollständigen Entfernung der Pikrinsäure mit immer neuen Mengen verdünntem Ammoniak aus, destilliert die braunrote Ätherlösung ab, löst den Rückstand in wenig Eisessig, versetzt die Lösung bis zur bleibenden Trübung mit verdünnter Schwefel-

[1]) Ber. 36, 2789 [1903].

säure und überschichtet sie mit Äther. Durch Reiben der Gefäßwandung kann das zuerst ölig ausgeschiedene Salz in Kristalle verwandelt werden, die sich bei portionenweisem Zusatz von mehr Schwefelsäure noch erheblich vermehren. Aus dem in schwarzen Nadeln kristallisierenden Sulfat endlich erhält man das Phenylimid durch kurzes Schütteln mit Äther und Ammoniak. Die rote, mit Kaliumcarbonat getrocknete, auf dem Wasserbade konzentrierte Ätherlösung läßt dasselbe in roten, zu Warzen vereinigten, schiefwinkeligen Prismen auskristallisieren. In der Mutterlauge bleibt öliges p-Anilidotriphenylcarbinol gelöst, das sich aus dem Phenylimid bei Gegenwart von Wasser stets bildet. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung der nochmals aus reinem Äther kristallisierten und im Vakuum getrockneten Substanz beweisen, daß hier wirklich das monomolekulare, phenylierte Imid des Diphenylchinomethans vorliegt.

0,2019 g Substanz: 0,6642 g CO_2, 0,1067 g H_2O. — 0,2469 g Substanz: 9,5 ccm N (13,5°, 719 mm).

$C_{25}H_{19}N$. Ber. C 90,09, H 5,71, N 4,20.
Gef. „ 89,72, „ 5,87, „ 4,30.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung nach der Siedepunktsmethode: Benzol: 9,39 g. — 0,0990 g Substanz: c 0,082°. — 0,2094 g Substanz: c 0,170°. — 0,3672 g Substanz: c 0,303°. — 0,5128 g Substanz: c 0,428°.

$C_{25}H_{19}N$. Ber. M 333. Gef. M 335, 342, 337, 333.

Das Phenylimid des Diphenylchinomethans schmilzt nicht ganz scharf bei 133 bis 138°, in indifferenten Lösungsmitteln löst es sich mit bromroter Farbe, leicht in Benzol und Chloroform, schwieriger in Äther und Ligroin, von Eisessig wird es mit rubinroter Farbe aufgenommen. Alkohole lösen es mit roter Farbe, die Lösung wird aber allmählich farblos, indem sich Äther des Anilidotriphenylcarbinols unter Alkoholanlagerung bilden. Besonders leicht erfolgt diese Umwandlung bei Anwendung von Holzgeist. Anilin gibt augenblicklich ein farbloses Additionsprodukt. Ebenso lagert sich Wasser unter Bildung des Anilidotriphenylcarbinols an, allmählich in neutraler Lösung, rasch dagegen bei Anwesenheit geringer Mengen von Säure. Eine mit etwas Wasser versetzte Pyridinlösung des Imids braucht beispielsweise bis zur Entfärbung etwa 24 Stunden; gibt man dagegen eine Spur Salzsäure oder selbst Pikrinsäure hinzu, so verschwindet die rote Farbe fast augenblicklich. Durch Zinkstaub und Eisessig wird das Imid leicht reduziert, mit Natriumbisulfit gibt es ein kristallisiertes, farbloses, sulfonsaures Salz. Zur Darstellung des letzteren versetzt man die Eisessiglösung des Phenylimids mit Natriumbisulfit bis zur Entfärbung, übersättigt die Lösung mit Natronlauge, wäscht das ausgefällte Öl mit Äther, löst es in wenig Alkohol und gibt zu der alkoholischen Lösung Natronlauge bis zur beginnenden Trübung. Beim Stehenlassen kristallisiert jetzt das Salz in langen, haarfeinen Nadeln aus, die sich auf Zusatz von mehr Natronlauge noch vermehren. Das Salz läßt sich aus

verdünntem Alkohol umkristallisieren, in wässeriger Lösung zersetzt es sich allmählich unter Violettwerden.

Mit Säuren gibt das Phenylimid dieselben Salze zurück, aus denen es dargestellt ist.

p-Anilidotriphenylcarbinol.

Diese Verbindung konnte bisher nicht in kristallisiertem Zustande erhalten werden; sie läßt sich aus dem Phenylimid am leichtesten darstellen, wenn man dessen Ätherlösung mit Wasser schüttelt, das eine Spur Salzsäure enthält. Es ist dann nach wenigen Minuten vollständige Entfärbung eingetreten, und der Äther hinterläßt beim Verdunsten einen farblosen Sirup, der mit Säuren wieder in die dunkeln Salze des Phenylimids verwandelt werden kann, der also durchaus das Verhalten der Carbinole der Triphenylmethanfarbstoffe zeigt. Bemerkenswert ist, daß die Umwandlung des Carbinols in das Phenylimid durch bloßes Erhitzen nicht erfolgt, indem bei 100^0 keine Veränderung, bei höherer Temperatur aber tiefergehende Zersetzung eintritt.

Pikrat des Diphenylchinomethan-phenylimids.

Das wie oben angegeben dargestellte Pikrat enthält $^1/_2$ Mol. Kristallbenzol, welches beim Erhitzen auf 120^0 im Wasserstoffstrom allmählich entweicht. Die Analyse des getrockneten Salzes stimmte auf die Formel des hydroxylfreien Farbsalzes.

0,2072 g Substanz: 0,5142 g CO_2, 0,0796 g H_2O. — 0,2562 g Substanz: 21,3 ccm N (9^0, 722 mm). — 0,8370 g Substanz: 0,0573 g Gewichtsverlust beim Trocknen.

$C_{31}H_{22}O_7N_4 + {}^1/_2 C_6H_6$. Ber. C 67,89, H 4,16, N 9,32, C_6H_6 6,49.
Gef. „ 67,68, „ 4,27, „ 9,51, „ 6,85.

Analyse des getrockneten Salzes: 0,2392 g Substanz: 0,5796 g CO_2, 0,0857 g H_2O. — 0,2261 g Substanz: 20,2 ccm N (10^0, 716 mm).

$C_{31}H_{22}O_7N_4$. Ber. C 66,19, H 3,91, N 9,96.
Gef. „ 66,08, „ 3,98, „ 10,09.

Chlorhydrat des Diphenylchinomethan-phenylimids.

Das Phenylimid und das Anilidotriphenylcarbinol lösen sich in verdünnter Salzsäure, die mit Äther gesättigt ist, leicht mit blutroter Farbe auf. Beim Verdunsten des Äthers kommt das salzsaure Salz zunächst als Öl heraus. Impft man die Lösung aber rechtzeitig mit vorher dargestelltem kristallisiertem Salz, so bekommt man das Chlorhydrat direkt in dunkeln Blättchen, die in ätherfreier Salzsäure sehr schwer löslich sind. Zur Analyse wurde die lufttrockene Verbindung anhaltend im Wasserstoffstrom auf 90^0 erwärmt, wobei außer Kristallwasser Chlorwasserstoff entwich. Dies, sowie die Analysenzahlen der getrockneten Substanz, welche nur annähernd auf die Formel eines

Monochlorids stimmen, lassen vermuten, daß der Verbindung kleine Mengen eines Dichlorides beigemengt waren. Jedenfalls aber ist das Salz sauerstofffrei; bei der Behandlung mit Ammoniak und Äther gibt es wie die übrigen Salze das Phenylimid.

0,2566 g Substanz: 0,7559 g CO_2, 0,1295 g H_2O. — 0,2481 g Substanz: 8,9 ccm N (13°, 717 mm). — 0,2177 g Substanz: 6,1 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge.

$C_{25}H_{20}NCl$. Ber. C 81,19, H 5,41, N 3,79, Cl 9,61.
Gef. „ 80,34, „ 5,61, „ 4,01, „ 9,95.

p-Anilido-triphenylcarbinol-methyläther.

Als das Phenylimid in der zehnfachen Menge Holzgeist gelöst wurde, war die Lösung nach wenigen Stunden entfärbt, und das Additionsprodukt kristallisierte in farblosen Tafeln heraus, welche nach dem Trocknen im Vakuum analysiert wurden.

0,2272 g Substanz: 0,7104 g CO_2, 0,1306 g H_2O. — 0,2469 g Substanz: 8,6 ccm N (10°, 719 mm).

$C_{26}H_{23}ON$. Ber. C 85,48, H 6,30, N 3,84.
Gef. „ 85,28, „ 6,39, „ 3,95.

Die Verbindung schmilzt bei 127°, sie ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, schwieriger in kaltem Holzgeist. Bei der Behandlung mit Säuren, selbst mit Eisessig, wird sie leicht unter Regenerierung von Salzen des Phenylimids verseift.

---

273. Mit Victor Villiger: Über die Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe.

Vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 37, 1183 [1904].)

In der vierten Mitteilung[1]) über „Dibenzalaceton und Triphenylmethan" haben wir gezeigt, daß die Farbsalze des Monoaminotriphenylcarbinols und seines phenylierten Abkömmlings sich gegen Alkalien genau so verhalten, wie die chinoide Theorie es verlangt. Wenn man die Bildung eines Carbinols durch Addition von Wasser vermeidet, liefern dieselben die von der Theorie geforderten chinoiden Farbbasen. Bei dem phenylierten Derivat ist die Base dunkel gefärbt und vollständig beständig, während die nicht phenylierte im freien Zustande nicht existenzfähig zu sein scheint und sich augenblicklich zu einem dimolekularen, farblosen Polymerisationsprodukt kondensiert.

Wie zu erwarten war, ist das Verhalten des Fuchsins und des Anilinblaus ein ganz analoges. Das Anilinblau, welches dem Triphenyl-

---

[1]) Ber. 37, 597 [1904].

pararosanilin entspricht, liefert bei der Behandlung mit Alkalien nicht, wie man bisher annahm, das farblose Carbinol, sondern das schwarze Phenylimid, $C_{37}H_{29}N_3$, welches in seinem Verhalten ganz dem schon beschriebenen Phenylimid des Monoaminoderivates entspricht.

Ebenso liefert das Parafuchsin beim Verreiben mit Natronlauge unmittelbar und, wie es scheint, fast quantitativ ein Polymerisationsprodukt des Imids, welches aus Xylol in nur wenig gefärbten Nädelchen kristallisiert erhalten werden kann, mit Säuren wieder Fuchsin gibt und sich vom Carbinol wesentlich durch seine außerordentliche Schwerlöslichkeit und sein geringes Kristallisationsvermögen unterscheidet. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist $C_{19}H_{17}N_3$; es ist daher wohl kaum zu bezweifeln, daß derselbe der Anhydroverbindung des einfach amidierten Carbinols entspricht[1]) und ein Polymeres des dem Pararosanilin entsprechenden Chinonimids darstellt. Dieser Zusammenhang zwischen den farblosen Polymeren und den einfachen, gefärbten Chinonimiden, welche der Theorie nach als primäres Reaktionsprodukt auftreten müssen, tritt besonders deutlich beim Neufuchsin zutage, wo ein großer Teil der Farbbase offenbar als gefärbtes, einfach molekulares Chinonimid auftritt. Dies ist die Farbbase von Homolka.

Wir haben wegen der Wichtigkeit dieser neuen Beobachtungen für die Theorie der Teerfarben es für zweckmäßig gehalten, dieselben vorläufig in aller Kürze zu veröffentlichen, und werden eine eingehendere Schilderung unserer Versuche nach den Ferien folgen lassen.

---

274. Mit Victor Villiger: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

Fünfte Mitteilung.

(München; Ber. **37**, 2848 [1904].)

Seit den grundlegenden Arbeiten über die Anilinfarbstoffe von Graebe und Caro, sowie von Emil und Otto Fischer[2]) sind als die größten Fortschritte auf theoretischem Gebiete die Einführung der Fittigschen Chinonformel durch Nietzki, sowie die durch Homolka

---

[1]) Jennings (Ber. **36**, 4022 [1903]) hat mitgeteilt, daß Rosanilin beim Erhitzen 1 Mol. Wasser verliert und eine Substanz liefert, die mit Säuren wieder Fuchsin zurückbildet. Wir hatten diese Beobachtung schon vor der Publikation Jennings ebenfalls gemacht, aber — wegen der schlechten Erfahrungen in bezug auf die Produkte der Einwirkung von Hitze auf Carbinole — nicht weiter verfolgt. Jetzt, nachdem wir die polymere Farbbase des Fuchsins im kristallisierten Zustande dargestellt haben, wird es möglich sein zu prüfen, ob dieselbe in der von Jennings dargestellten Masse enthalten ist oder nicht. — [2]) Vgl. die geschichtlichen Bemerkungen von Emil Fischer, Ber. **26**, 2223 [1893].

gemachte Entdeckung der chinoiden Farbbase des Fuchsins zu betrachten. Die folgende Untersuchung besteht im wesentlichen in einer weiteren Verfolgung und experimentellen Begründung des von Homolka angeregten Gedankens.

In der vierten Mitteilung haben wir eine ausführliche Bearbeitung der Derivate des Monoaminotriphenylcarbinols gegeben und darauf in einer vorläufigen Mitteilung[1]) über die Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe angekündigt, daß die mehrfach amidierten Farbstoffe dieser Gruppe sich ganz analog verhalten. Indem wir nun die Resultate dieser Untersuchung veröffentlichen, bemerken wir, daß dieselben nicht nur im vollen Einklang mit der jetzt herrschenden Theorie stehen, sondern derselben auch die noch fehlende experimentelle Begründung gegeben haben, indem es gelang, in den phenylierten Chinoniminen beständige Formen der echten Farbbasen aufzufinden und durch sie das Verhalten der von Homolka entdeckten unbeständigen Fuchsinbasen aufzuklären.

Der auffallende Umstand, daß es trotz zahlloser Untersuchungen über die Triphenylmethanfarbstoffe erst jetzt gelungen ist, experimentell festzustellen, was geschieht, wenn man ein nicht vollständig alkyliertes Farbsalz mit einem Alkali zusammenbringt, hat seinen Grund darin, daß man reines Triphenylpararosanilin bisher nicht gekannt hat, welches ein leicht kristallisierendes Chinonimin liefert. Die verschiedenen Handelsmarken von Anilinblau und Diphenylaminblau enthalten nämlich das Triphenylpararosanilin entweder gar nicht oder nur in sehr verunreinigtem Zustande und geben mit Alkalien braunschwarze, amorphe Chinonimine. Brunner und Brandenburg[2]), sowie Hausdörfer[3]) haben solche mit Carbinolen gemischte Chinonimine als braune Pulver beschrieben und sie für die Carbinole gehalten, obgleich A. W. Hofmann[4]) vom Carbinol des Anilinblaus angibt, daß es eine farblose Substanz sei. Hofmann hat aber, nebenbei bemerkt, auch kein Carbinol in Händen gehabt, sondern den Äthyläther desselben, der sich immer bildet, wenn man, wie er es tat, in alkoholischer Lösung arbeitet.

Es fehlte demnach ein fester Anhaltspunkt für die Deutung der Natur der in Äther löslichen Homolkaschen Base, welche bei der Behandlung einer Fuchsinlösung mit Alkalien entsteht und so unbeständig ist, daß sie nicht isoliert werden kann, und man mußte sich auf Vermutungen beschränken, die allerdings das Richtige getroffen haben.

Was die in Äther unlöslichen Produkte betrifft, die sich durch freiwillige Umlagerung der Homolkaschen Base bilden, so hat darüber eine Diskussion zwischen H. Weil[5]) und v. Georgievics[6]) stattgefunden, welche zu keinem befriedigenden Resultat geführt, da ersterer sie als

---

[1]) Ber. 37, 1183 [1904]. — [2]) Ber. 10, 1848 [1877]. — [3]) Ber. 23, 1963 [1890]. — [4]) Jahresber. 1862, 696. — [5]) Ber. 29, 1541, 2677 [1896]; 33, 3141 [1900]. — [6]) Monatsh. f. Chem. 17, 4 [1896]; 21, 407 [1900]; Ber. 29, 2015 [1896].

ein Gemenge von Carbinol und Fuchsin angesprochen, während letzterer Hypothesen über die Natur derselben aufgestellt hat, die wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben. Auch wir würden wahrscheinlich über die Natur dieser Produkte keine Klarheit erlangt haben, wenn wir nicht vorher in dem gut kristallisierten Polymerisationsprodukt der chinoiden Farbbase des Monoaminotriphenylcarbinols einen Anhaltspunkt gewonnen hätten.

Für die Farbbasen und Farbsalze existiert keine wissenschaftliche Nomenklatur. Es ist daher an der Zeit, eine solche vorzuschlagen. Vorher aber müssen die verschiedenen Ansichten über die Natur dieser Substanzen kurz besprochen werden.

Die alte und die neue Chinonformel.

Wir sind auf Grund unserer Untersuchungen zu der Ansicht gelangt, daß die allgemein übliche Nietzkische Chinonformel der richtigste Ausdruck für die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe ist, stimmen aber nicht mit Nietzki überein, wenn er noch in der vierten Auflage seiner „Chemie der organischen Farbstoffe“ [1901] sagt: „Wir halten diese Formel nicht für verschieden von der ursprünglichen Fischerschen, benutzen dieselbe jedoch hauptsächlich wegen der damit verbundenen Raumersparnis“, eine Ansicht, die auch in verschiedene Lehrbücher übergegangen ist.

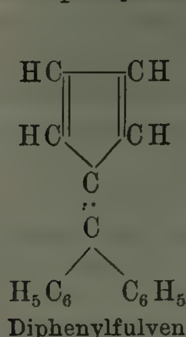
Als die Urheber dieser Formel, Emil und Otto Fischer[1]), sowie Graebe und Caro[2]), dieselbe aufstellten, galt die Graebesche Chinonformel noch allgemein als richtig, und es war daher natürlich, daß sie dem Gedanken: „Aurin und Fuchsin sind chinonähnliche Körper“, durch das Chinonsymbol Ausdruck gaben. Jetzt dagegen, wo wir wissen, daß das Chinon nicht mehr intaktes Benzol, sondern zwei Kohlenstoffdoppelbindungen von aliphatischem Charakter enthält, kann nicht mehr von der Gleichwertigkeit der Graebeschen und der Fittigschen Chinonformel die Rede sein, und es ist auch tatsächlich die Graebesche Chinonformel aus der gegenwärtigen Literatur verschwunden. Da die Fittigsche Chinonformel die Färbung und die sonstigen Eigenschaften unserer Farbstoffe auf das glücklichste erklärt, sind wir im Gegensatz zu Nietzki der Ansicht, daß er durch die Einführung der Fittigschen Chinonformel in die Theorie der Farbstoffe sich die größten Verdienste erworben hat, und daß es gänzlich unangebracht ist, dies aus Pietät für die ersten Pfadfinder zu verschleiern.

Die Rolle, welche die aliphatischen doppelten Bindungen in den Farbstoffen spielen, geht besonders klar aus der Vergleichung derselben mit dem Diphenylfulven von Thiele[3]) hervor. Dieser Körper unter-

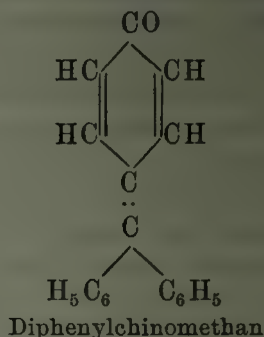
---

[1]) Lieb. Ann. **194**, 242 [1878]. — [2]) Ber. **11**, 1116 [1878]. — [3]) Ber. **33**, 666 [1900].

scheidet sich von der von Bistrzycki[1]) entdeckten Muttersubstanz des Aurins — dem Diphenylchinomethan — nur durch ein Carbonyl:

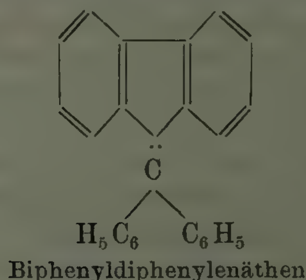


Diphenylfulven

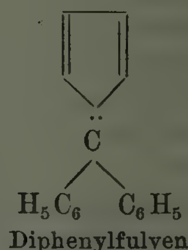


Diphenylchinomethan

Da das Diphenylfulven noch tiefer rot ist als das Diphenylchinomethan, kommt also in diesem Falle der Carbonylgruppe nicht, wie man wohl hätte erwarten können, eine farberzeugende Wirkung zu, vielmehr scheint das Gegenteil der Fall zu sein. Eine Erklärung hierfür kann gefunden werden, wenn man annimmt, daß der durch den Eintritt der Carbonylgruppe bedingte Übergang des Fünfringes in den Sechsring die aliphatische Natur der doppelten Bindungen abschwächt, was ja auch mit dem Verhalten der doppelten Bindungen im Cyklopentadiën und im Chinon übereinstimmt. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch die von Thiele besprochene Beziehung zwischen dem Diphenylfulven und dem Biphenyldiphenylenäthen von Victor Kaufmann geliefert. In letzterem sind die beiden doppelten Bindungen des Diphenylfulvens aromatisch geworden, und infolgedessen ist die Färbung bis auf einen kleinen Rest verschwunden:



Biphenyldiphenylenäthen



Diphenylfulven

Die Untersuchungen von Hantzsch[2]).

Hantzsch hat aus der Untersuchung der Leitfähigkeit des Systems Farbsalz + 1 NaOH den Schluß gezogen, daß die echten Farbbasen die Formel eines Ammoniumhydroxydes besitzen und seine Ansicht mit solcher Bestimmtheit ausgesprochen, daß diese Ammoniumhydroxyde als existierende Verbindungen sogar in Lehrbüchern Aufnahme gefunden haben.

Im folgenden werden wir nun einige Versuche beschreiben, welche zeigen, daß die Beobachtungen von Hantzsch nicht genügen, um einen

---

[1]) Ber. 36, 2335 [1903]. — [2]) Ber. 33, 278, 752 [1900].

überzeugenden Beweis für die Existenzfähigkeit der Ammoniumhydroxyde beizubringen.

Was zunächst das Verhalten des Fuchsins und des Neufuchsins gegen Alkalien betrifft, so hat Homolka gezeigt, daß Äther, Benzol oder Chloroform aus der mit Alkali versetzten Lösung die braunstichig orange gefärbte, chinoide Base ausziehen. Diese Base ist in Wasser leicht löslich und wird daher den obigen Lösungsmitteln durch Wasser teilweise entzogen. So erklärt sich, daß man eine reichliche Lösung in Äther nur erhält, wenn man einen Überschuß von aussalzend wirkender Natronlauge zusetzt. Bringt man nun eine Lösung der Homolkaschen Base — am besten aus Neufuchsin in Benzol — mit verdünnten Kochsalz- oder Salpeterlösungen zusammen, so erhält man einen Niederschlag, welcher Fuchsin in reichlicher Menge enthält. Die chinoide Farbbase hat daher dem Kochsalz Salzsäure entzogen und Ätznatron frei gemacht, welches leicht mittelst Curcumapapier nachweisbar ist[1]). Wenn die Benzollösung verdünnt und die Kochsalzlösung ebenfalls äußerst verdünnt, z. B. $^1/_{100}$-n., ist, findet keine erhebliche Ausscheidung statt, die wässerige Flüssigkeit zeigt eine Mischfarbe zwischen der des Fuchsins und der Iminbase. Hiernach muß man annehmen, daß auch in dem Falle, wo wegen großer Verdünnung keine Ausscheidung des Fuchsins stattfindet, doch dieses in Lösung enthalten ist, so daß in derselben gleichzeitig Iminbase, Fuchsin, Chlornatrium, Ätznatron und Carbinol vorhanden sein müssen. Daß sich übrigens das Imin sofort bildet, wenn eine Fuchsinlösung mit 1 Mol. Natron oder noch weniger versetzt wird, zeigt die bräunliche Farbe, welche Äther beim Schütteln damit annimmt.

Wenn man nun an der Hand dieser Tatsachen die Angaben von Hantzsch auf ihre Richtigkeit prüft, so ergibt sich, daß die Existenz eines farbigen Ammoniumhydroxydes in der Lösung keineswegs bewiesen ist.

Erstens ist nämlich die Beobachtung[2]) nicht richtig, daß Äther aus dem System Fuchsin + 1 NaOH keine Iminbase aufnimmt. Er färbt sich damit deutlich braun, die ätherische Lösung gibt beim Durchleiten von Kohlendioxyd kohlensaures Salz; und wenn sie nur wenig Iminbase enthält, so liegt dies nicht nur daran, daß nur ein Teil des Fuchsins zersetzt ist, sondern auch an der Leichtlöslichkeit der Iminbase in Wasser. Salzt man sie dagegen durch überschüssige Natronlauge aus, so löst der Äther selbstverständlich mehr auf.

Zweitens hat Hantzsch bei der Berechnung der Leitfähigkeit die Voraussetzung gemacht, daß das System Fuchsin + 1 NaOH sofort in das System Fuchsinammoniumhydroxyd + NaCl überginge, welches sich

---

[1]) Weil hat l. c. schon nachgewiesen, daß Fuchsincarbonat und Chlornatrium sich umsetzen in Fuchsin und Natriumcarbonat, dessen Bildung durch die alkalische Reaktion erkannt werden kann. — [2]) l. c., S. 759.

nach zwei verschiedenen Richtungen verändert: nämlich in Iminbase + NaCl und in Carbinol + NaCl. Diese Voraussetzung ist wieder aus zwei verschiedenen Gründen nicht stichhaltig.

Stellen wir uns zunächst auf den Standpunkt von Hantzsch und nehmen an, daß das Fuchsin das Salz eines Ammoniumhydroxydes von der Basicität des Kalis sei, so wird in dem System Fuchsin + 1 NaOH ein Gleichgewichtszustand eintreten zwischen Fuchsin, Ammoniumhydroxydbase, Chlornatrium und Natriumhydroxyd. Die beobachtete Leitfähigkeit wird daher nicht nur von dem Ammoniumhydroxyd, sondern auch von Natriumhydroxyd herstammen.

Nehmen wir andererseits nach unserer Auffassung an, daß das Fuchsin von Natronlauge in Chlornatrium und die Iminbase gespalten wird, welche letztere mit Chlornatrium wieder Fuchsin gibt, so wird die Gleichung:


Fuchsin + 1 NaOH = Fuchsin + Iminbase + NaCl + NaOH

die Zusammensetzung der Flüssigkeit ausdrücken, und es wird also ebenfalls eine größere Leitfähigkeit durch Anwesenheit von Natriumhydroxyd zu erwarten sein. Schließlich sinkt durch Wasseraufnahme seitens der Iminbase und Bildung von Carbinol die Leitfähigkeit bis zu der des Kochsalzes herab. Bei dieser Auffassung findet also nicht, wie beiläufig bemerkt sei, der Übergang eines Ammoniumhydroxydes in eine Pseudobase, sondern eine Wasseraufnahme seitens eines chinoiden Körpers statt.

Was die vollständig alkylierten Farbstoffe betrifft, z. B. das Hexamethylviolett, so kann man mit Hantzsch annehmen, daß ihre echte Farbbase ein Ammoniumhydroxyd ist. Dieses würde sich, wenn es sich isolieren ließe, gegen Kochsalz wohl ebenso verhalten wie die Iminbase des Fuchsins, und wir glauben daher, daß das oben Gesagte auch für Hexamethylviolett gilt, d. h., daß die von Hantzsch beobachtete große und allmählich abnehmende Leitfähigkeit des Systems Hexamethylviolett + 1 NaOH der Leitfähigkeit des Natriumhydroxydes zuzuschreiben ist, dessen Menge sich durch Carbinolbildung verringert. Wir stützen uns dabei auf die Wirkung überschüssiger Alkalien auf eine Lösung von Kristallviolett, welche dadurch schnell entfärbt wird. Dies scheint uns zu beweisen, daß die hypothetische Ammoniumhydroxydbase nur unmeßbar kurze Zeit existieren kann. Der Einwand, daß die überschüssige Natronlauge durch ihre aussalzende Wirkung den schnellen Übergang der Ammoniumbase in die Pseudobase veranlasse, wird dadurch entkräftet, daß Ammoniak, welches erfahrungsgemäß nicht aussalzend wirkt, fast ebenso schnell wie Natronlauge die Lösung des Hexamethylvioletts entfärbt. Nach Hantzsch würde das Hexamethylviolett als Salz einer kaliähnlichen Base entweder gar nicht oder nur in minimalen Mengen zersetzt werden können. Käme dann der Ammoniumhydroxydbase außerdem noch eine gewisse Beständigkeit zu, so wäre nicht einzusehen,

weshalb die Kristallviolettlösung von Ammoniak in ganz kurzer Zeit, z. B. innerhalb einer Minute bei gewissen Verhältnissen, vollständig zersetzt wird.

Wir kommen daher schließlich zu dem Resultat, daß als echte Farbbase des Fuchsins nicht das Ammoniumhydroxyd, sondern die Homolkasche Iminbase anzusehen ist, während beim Hexamethylviolett und überhaupt bei allen vollständig alkylierten Basen das Ammoniumhydroxyd zwar die echte Farbbase vorstellt, aber so unbeständig ist, daß man sie „als im chemischen Sinn existenzfähig" nicht bezeichnen kann. Die Umwandlung einer Ammoniumbase in eine Pseudobase kommt nach dieser Ansicht nur bei den vollständig alkylierten Farbsalzen in Betracht.

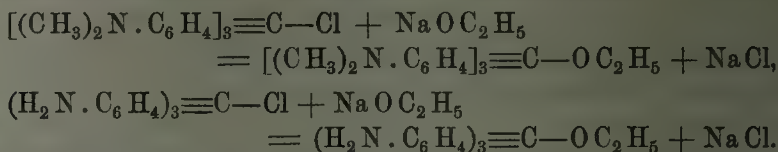
Die Rosenstiehlsche Formel.

Gegen die Richtigkeit dieser Formel sind schon so viele Gründe angeführt worden, daß es überflüssig scheinen könnte, auf sie zurückzukommen. Wir sind indessen dazu gezwungen, da wir in den früheren Mitteilungen über Dibenzalaceton und Triphenylmethan[1]) eine Hypothese aufgestellt haben, die geeignet scheint, die Hauptschwierigkeit für die Annahme dieser Formel aus dem Wege zu räumen. Wir hatten nämlich aus dem Verhalten des Triphenylmethyls den Schluß gezogen, daß die freie Kohlenstoffvalenz metallischen Charakter hat. Wenn dies der Fall, so ist es denkbar, daß der metallische Charakter durch die Amidierung der drei Phenylgruppen einen Grad erreicht, der dem Chlorid des Triaminotriphenylmethyls die Eigenschaften eines Alkalisalzes verschaffen könnte. Da aber die Akten über die Natur des Triphenylmethyls noch nicht geschlossen sind, halten wir eine weitere Diskussion dieses Punktes für verfrüht und bemerken nur, daß wir nach der Auffindung der Chinoniminbasen der Anilinfarbstoffe auch dann von der Unrichtigkeit der Rosenstiehlschen Formel überzeugt sind, wenn es wirklich basische Kohlenstoffvalenzen geben sollte. Wir sind unter anderem auch durch folgenden Versuch in dieser Ansicht bestärkt worden.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Hexamethylviolett eine Lösung von Natriumäthylat, so entfärbt sich die Flüssigkeit momentan unter Bildung des Äthyläthers des Hexamethylpararosanilins. Nimmt man dagegen statt des Violetts Fuchsin oder Neufuchsin, so färbt sich die Flüssigkeit infolge der Bildung der Chinoniminbase intensiv braun und entfärbt sich bei Anwendung von Äthylalkohol langsam, von Methylalkohol schnell, genau wie eine alkoholische Lösung der Chinoniminbase, unter Bildung des Äthers des Rosanilins. Nach der Rosenstiehlschen Formel ist nun nicht einzusehen, weshalb der Verlauf

[1]) Ber. 35, 1189, 3013 [1902].

der Reaktion bei einer vollständig alkylierten Base ein anderer ist als bei der nicht alkylierten, wie folgende Formeln zeigen:



$$[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3{\equiv}C{-}Cl + NaOC_2H_5 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_3{\equiv}C{-}OC_2H_5 + NaCl,$$

$$(H_2N.C_6H_4)_3{\equiv}C{-}Cl + NaOC_2H_5 = (H_2N.C_6H_4)_3{\equiv}C{-}OC_2H_5 + NaCl.$$

Für die Nietzkische Formel bildet dagegen die Erklärung dieser Verschiedenheit keine Schwierigkeit, da man das eine Mal mit einem Körper vom Typus des Tetramethylammoniumchlorids, das andere Mal mit einem Chlorammonium zu tun hat. Das Fuchsin spaltet erst Chlorwasserstoff ab, und das gebildete Chinonimin verbindet sich dann mit dem Alkohol. Das Violett dagegen liefert sofort den Äther des Carbinols, weil das der Theorie nach zu erwartende Zwischenprodukt, das Ammoniumäthyloxyd, nicht existenzfähig ist.

Nomenklatur der Farbbasen und Farbsalze.

Früher bezeichnete man die Carbinole als Farbbasen, die Methanderivate als Leukobasen. Später hat man auf Grund der chinoiden Formeln, welche die Farbstoffe nicht mehr als einfache Salze der Carbinole erscheinen ließen, die Basen der Farbsalze als Farbbasen bezeichnet, z. B. Hantzsch[1]). Hantzsch hat zu gleicher Zeit den Vorschlag gemacht, die Carbinole in Leukohydrate umzutaufen. Wir halten dies aber nicht für zweckmäßig, weil man gewohnt ist, unter einer Leukoverbindung entweder das Aminotriphenylmethan oder einen Abkömmling des Triphenylmethyls zu verstehen, der nicht durch Säuren in einen Farbstoff umgewandelt wird, wie z. B. das Nitril der Triphenylessigsäure. Außerdem ist Carbinol kürzer und bezeichnender als Leukohydrat, man vergleiche z. B. den Namen von Hantzsch „Brillantgrünleukohydrat“ mit „Brillantgrüncarbinol“.

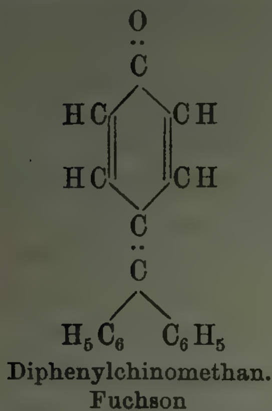
Für die Farbbasen und Farbsalze hat man bisher keine rationellen Namen besessen und bezeichnete das Fuchsin z. B. als Farbsalz des Rosanilins. Da dies zum Teil wohl dem Umstande zuzuschreiben ist, daß man die chinoiden Farbbasen nicht kannte und sich deshalb scheute, eine Nomenklatur auf Grund hypothetischer Gebilde aufzubauen, so fällt dieses Hindernis weg, seitdem wir die phenylierten chinoiden Farbbasen aufgefunden haben.

Wir wollen die von Bistrzycki[2]) entdeckte Muttersubstanz des Aurins, das Diphenylchinomethan, zur Grundlage der Nomenklatur nehmen und Fuchson nennen, das davon sich ableitende Imin Fuchsonimin und dessen salzsaures Salz Fuchsonimoniumchlorid. Der Name Imonium bedeutet ein Ammonium, in welchem sich eine doppelte Kohlen-

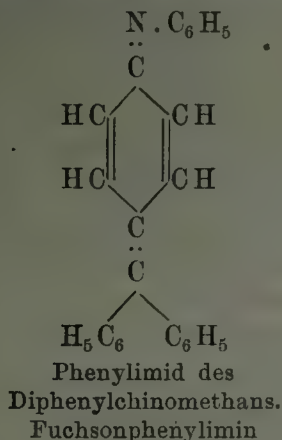
---

[1]) Ber. 33, 280 [1900]. — [2]) Ber. 36, 2335 [1903].

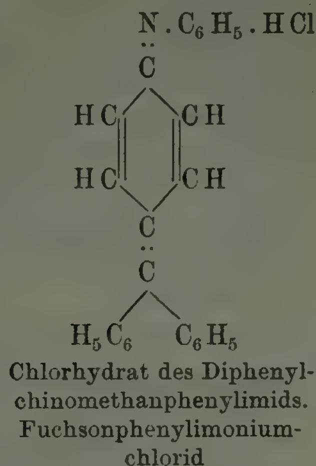
stoffbindung, also eine Imingruppe, befindet. Wie das Amin dem Ammonium entspricht, so das Imin dem Imonium.



Diphenylchinomethan.
Fuchson



Phenylimid des Diphenylchinomethans.
Fuchsonphenylimin



Chlorhydrat des Diphenylchinomethanphenylimids.
Fuchsonphenylimoniumchlorid

Eine allgemeine systematische Nomenklatur ist leicht zu bilden, wenn man bedenkt, daß das Fuchsonimonium drei verschiedene Gruppen enthält: das Imonium, das Chinon und zwei Benzolringe. Durch Bezeichnungen wie „im", „chin" und „b" kann man jede mögliche Gruppierung ausdrücken. In vielen Fällen wird man indessen kürzere Bezeichnungen finden. Das Weitere ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Alter Name.	Neuer Name.
Auringruppe.	
Diphenylchinomethan.	Fuchson.
Benzaurin.	Oxyfuchson.
Aurin.	Dioxyfuchson.
Farbbasen nicht vollständig alkylierter Carbinole.	
Imid des 7-7-Diphenylchinomethans.	Fuchsonimin.
Farbbase d. Doebnerschen Violetts.	Aminofuchsonimin.
Homolkasche Fuchsinbase.	Diaminofuchsonimin.
Farbbase d. Triphenylpararosanilins.	Di-phenylamino-fuchsonphenylimin.
Farbsalze.	
Salzsaures Farbsalz des Aminotriphenylcarbinols.	Fuchsonimoniumchlorid.
Doebnersches Violett.	Aminofuchsonimoniumchlorid.
Malachitgrün.	Tetramethylaminofuchsonimoniumchlorid.
Viridin.	Phenylaminofuchsonphenylimoniumchlorid.
Parafuchsin.	Diaminofuchsonimoniumchlorid.
Hexamethylviolett.	Hexamethyldiaminofuchsonimoniumchlorid.
Anilinblau.	Di-phenylamino-fuchsonphenylimoniumchlorid.
Neufuchsin.	Diaminotrimethylfuchsonimoniumchlorid.

Experimenteller Teil.

In der vorläufigen Mitteilung über die Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe haben wir angekündigt, daß die Farbstoffe der dreifach amidierten Reihe sich analog verhalten wie die Derivate des Monoaminotriphenylcarbinols. Da es wünschenswert war, auch das Verhalten der zweifach amidierten zum Vergleiche kennen zu lernen, haben wir die von Doebner entdeckte Muttersubstanz des Malachitgrüns einem ausführlichen Studium unterworfen. Vorausgeschickt sind noch einige nachträgliche Ergänzungen unserer Arbeit über die Monoaminoverbindungen.

Erstes Kapitel.

Nachtrag zu der Beschreibung der Abkömmlinge des Monoaminotriphenylcarbinols.

In der vierten Mitteilung ist das Monoaminotriphenylcarbinol, sowie sein Phenylderivat ausführlich beschrieben. Von den übrigen am Stickstoff alkylierten Abkömmlingen dieser Reihe verdient noch das Dimethylaminotriphenylcarbinol erwähnt zu werden, da es am ehesten die Eigenschaften eines Farbstoffes besitzt.

p-Dimethylaminotriphenylcarbinol.

Man vermischt 15 g Benzophenonchlorid mit 22,5 g Dimethylanilin und gibt im Laufe einer halben Stunde unter öfterem Schütteln 9 g Chlorzink hinzu. Die Kondensation erfolgt schon in der Kälte leicht unter Rotfärbung und Zerfließen des Chlorzinks. Nach einstündigem Stehen wird die Mischung mit Natronlauge versetzt, ausgedampft und das Produkt nach der Isolierung durch Äther in siedender alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure behandelt. Man erhält dabei das schwer lösliche Pikrat des Fuchsondimethylimoniums in schönen, roten Prismen. Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich die Überführung in das oxalsaure Salz des Carbinols. Man schüttelt zu diesem Zwecke das Pikrat mit Äther und wässerigem Ammoniak bis zur Zersetzung und schichtet die abgehobene ätherische Lösung des Carbinols über wässerige Oxalsäurelösung. An der Trennungszone der beiden Flüssigkeiten kristallisiert das Oxalat alsbald in weißen Blättchen aus. Das mit Äther und Wasser gewaschene und im Vakuum getrocknete Salz erwies sich durch die Analyse als das saure Oxalat des Dimethylaminotriphenylcarbinols.

0,1561 g Substanz: 0,3988 g CO_2, 0,0877 g H_2O. — 0,1493 g Substanz: 7,65 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge.

$C_{21}H_{21}ON . C_2H_2O_4$. Ber. C 70,23, H 5,85, Oxalsäure 22,90.
Gef. „ 69,68, „ 6,24, „ 23,06.

Aus dem eben beschriebenen oxalsauren Salze wird das Carbinol in bekannter Weise isoliert und durch Kristallisation aus einem Gemisch

von Äther und Ligroin gereinigt. Man erhält es in farblosen, büschelig verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 92 bis 93°, die sich leicht in Chloroform und Benzol, etwas schwieriger in Alkohol und Äther und noch weniger leicht in Ligroin auflösen. Die im Vakuum getrocknete Verbindung gab folgende Analysenresultate:

0,2403 g Substanz: 0,7342 g CO_2, 0,1578 g H_2O.

$C_{21}H_{21}ON$. Ber. C 83,17, H 6,93.
Gef. „ 83,33, „ 7,30.

Das Carbinol löst sich wie die nicht methylierte Verbindung in Säuren mit orangeroter Farbe auf, jedoch konnten die gefärbten Salze nicht in kristallinischer Form erhalten werden.

Was das Färbevermögen des einfach amidierten Triphenylcarbinols betrifft, so hat Noelting schon im Jahre 1890 dem Einen von uns mitgeteilt, daß er durch Oxydation des Dimethylaminotriphenylmethans mit Chloranil einen Farbstoff erhalten habe, der tannierte Baumwolle braunrot färbte. Das eben beschriebene Carbinol färbt tannierte Baumwolle orangerot, während das nicht alkylierte nur eine ockergelbe Färbung erzeugt.

p-Monomethylaminotriphenylcarbinol.

Kondensiert man Benzhydrol mit Monomethylanilin, indem man 1 Tl. des ersteren mit 3 Tln. des letzteren unter Zusatz von $^1/_2$ Tl. salzsaurem Methylanilin $^1/_2$ Stunde lang gelinde siedet, so erhält man nach entsprechender Verarbeitung des Produktes ein Gemisch einer leicht kristallisierenden, in Alkohol schwer löslichen tertiären Base, die nicht näher untersucht wurde, mit einer vorerst öligen, sekundären, dem Monomethylaminotriphenylmethan. Das letztere läßt sich von der tertiären Base durch Alkohol trennen und wurde durch Überführung in das schwer lösliche, in Blättchen kristallisierende, salzsaure Salz gereinigt. Die aus dem Salze regenerierte Base stellt einen dicken, nach längerer Zeit kristallinisch erstarrenden Sirup dar. Zur Umwandlung in das Carbinol wurde sie mit Essigsäureanhydrid acetyliert, das aus verdünntem Holzgeist in großen Tafeln kristallisierende Acetylprodukt durch Behandlung mit der berechneten Menge gefällten Braunsteins in mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzter Eisessiglösung bei Wasserbadtemperatur in das Acetylmethylaminotriphenylcarbinol verwandelt und dieses endlich durch mehrstündiges Kochen mit 30proz. Schwefelsäure verseift. Zur Reinigung verwandelt man das Carbinol durch Einkochen mit alkoholischer Pikrinsäurelösung in das Pikrat, das man je nach den Bedingungen bald in orangefarbigen Blättern, bald in hochroten Nadeln erhält. Das aus dem pikrinsauren Salze regenerierte Carbinol löst sich in Mineralsäuren mit derselben Orangefarbe auf, wie das nicht methylierte und das dimethylierte Carbinol. Analysiert wurde das Produkt nicht.

Zweites Kapitel.

Abkömmlinge des Di-p-aminotriphenylcarbinols.

1. Gruppe des Doebnerschen Violetts.

Doebner[1]), welcher das Diaminotriphenylcarbinol zuerst dargestellt hat, erhielt es durch 3- bis 4stündiges Erhitzen von Anilinchlorhydrat, Nitrobenzol, Benzotrichlorid und Eisenfeile. Er beschreibt das Chlorhydrat als dunkelblaue, kupferglänzende Kristalle, das Carbinol als kleine, undeutliche Kristalle, die schon unter 100° schmelzen. Da nach unseren Beobachtungen das Carbinol bei 173 bis 175° schmilzt und das Chlorhydrat genau wie wasserfreies Parafuchsin aussieht, war Doebners Präparat offenbar nicht rein.

Wir suchten deshalb nach einer besseren Methode zur Darstellung des Farbstoffes und versuchten zuerst das Ziel durch Behandlung von Di-p-aminobenzophenon mit Bromphenylmagnesium zu erreichen; die Methode ist aber wegen der Schwerlöslichkeit der ersteren Substanz in Äther mit Schwierigkeiten verbunden, so daß wir es vorzogen, vom Di-p-aminotriphenylmethan auszugehen, dessen Acetylverbindung durch Oxydation und nachherige Verseifung leicht in das Carbinol des Farbstoffes überführbar ist.

Di-p-aminotriphenylmethan.

Diese Verbindung ist schon von einer Reihe von Forschern dargestellt und beschrieben worden[2]), wir bereiteten sie nach folgendem Verfahren.

Man erhitzt in einem Rundkolben ein Gemisch von 20 g Benzaldehyd, 80 g Anilin und 20 g salzsaurem Anilin unter Umschwenken einmal zum Aufkochen, versetzt nach dem Abkühlen mit Natronlauge, entfernt das überschüssige Anilin durch Behandlung mit Wasserdampf und kristallisiert den Rückstand aus Benzol um. Die einmal umkristallisierte Substanz ist trotz ihres einheitlichen Aussehens noch nicht rein, sie besaß erst nach mehrmaliger Kristallisation die von den anderen Autoren angegebenen Eigenschaften. Indessen läßt sich zu den folgenden Versuchen auch die nicht ganz reine Verbindung verwenden, da das Diacetyldiaminotriphenylmethan sich dank seiner Schwerlöslichkeit leicht reinigen läßt, während die nicht näher untersuchte, beigemengte Substanz eine leicht lösliche, sirupöse Acetylverbindung liefert. Die Ausbeute an Diaminotriphenylmethan beträgt, aus der Menge der daraus gewonnenen reinen Diacetylverbindung berechnet, etwa 45 Proz. der Theorie.

Diacetyldi-p-aminotriphenylmethan.

Das Diaminotriphenylmethan wird in einer Schale mit der $1^1/_2$fachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen und der Überschuß des letzteren

---

[1]) Lieb. Ann. **217**, 242 [1883]. — [2]) Böttinger, Ber. **11**, 276, 840 [1878]; **12**, 975 [1879]; **13**, 958 [1880]; O. Fischer, Ber. **13**, 665 [1880]; Lieb. Ann. **206**, 147 [1881]; Doebner, Lieb. Ann. **217**, 246 [1883]; Mazzara, Gazz. **15**, 50 [1885]; Ullmann, Journ. f. prakt. Chem. **36**, 247 [1887].

auf dem Wasserbade größtenteils verjagt. Das Produkt stellt ein durch eine sirupöse Substanz verunreinigtes, weißes Kristallpulver dar, das durch anhaltendes Verreiben mit Holzgeist, Absaugen und Waschen mit diesem Lösungsmittel gereinigt werden kann. Man löst die Substanz schließlich in heißem Eisessig und spritzt in der Wärme mit Wasser aus. Zur Analyse wurde sie nochmals aus siedendem Essigsäureanhydrid, woraus sie langsam in Nadeln herauskommt, umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz im Wasserstoffstrom auf 150° erwärmt.

0,2064 g Substanz: 0,5811 g CO_2, 0,1178 g H_2O.
$C_{23}H_{22}O_2N_2$. Ber. C 77,09, H 6,15.
Gef. „ 76,78, „ 6,34.

Die Verbindung ist schwer löslich in den gewöhnlichen Solventien, ziemlich leicht in siedendem Essigsäureanhydrid und noch leichter in heißem Eisessig, sie schmilzt bei 233 bis 234°.

Diacetyldi-p-aminotriphenylcarbinol.

Man versetzt die Lösung des acetylierten Diaminotriphenylmethans in 12 Tln. Eisessig mit 5 Tln. verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,23) und fügt zu der durch Eiswasser gekühlten Mischung die berechnete Menge gefällten und mit Wasser angeriebenen Braunsteins, der aus 0,45 Tln. Kaliumpermanganat durch Reduktion mit Alkohol bereitet war. Bei häufigem Umschütteln ist das Superoxyd in ungefähr einer halben Stunde verschwunden, und die Lösung hat eine schön rote Farbe mit rosafarbiger Fluoreszenz angenommen. Man gibt nun Natronlauge bis zur beginnenden Trübung hinzu und setzt den Kolben aufs Wasserbad. Das acetylierte Carbinol kommt alsdann als schwach rötliches, gut kristallisiertes Pulver heraus, das nach dem Waschen mit Wasser bei 100° getrocknet werden kann. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus der heißen Lösung in Eisessig mit dem gleichen Volumen Wasser ausgespritzt, wobei sie in spitzen Prismen und spindelartigen Gebilden erhalten wurde. Nach dem Trocknen bei 110° im Wasserstoffstrom gab sie folgende Zahlen:

0,2620 g Substanz: 0,7076 g CO_2, 0,1436 g H_2O.
$C_{23}H_{22}O_3N_2$. Ber. C 73,80, H 5,88.
Gef. „ 73,66, „ 6,09.

Das Diacetyldiaminotriphenylcarbinol zeigt annähernd dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das entsprechende Methan, sein Schmelzpunkt liegt bei 266 bis 267°, in konzentrierter Salzsäure oder warmem Eisessig löst es sich mit schön roter Farbe auf.

Di-p-aminotriphenylcarbinol.

1 Tl. des soeben beschriebenen diacetylierten Carbinols wurde mit 12 Tln. 30proz. Schwefelsäure $3^1/_2$ Stunden lang gekocht und die Lösung

in siedende überschüssige, verdünnte Natronlauge eingetropft. Das rohe Carbinol scheidet sich hierbei zum Teil als kristallinisches Pulver, zum Teil in harzigen Massen ab, die in der Kälte hart werden. Zur Reinigung führt man das Rohprodukt in das gut kristallisierende Pikrat über. Man kocht zu diesem Zwecke die aus 100 g Diacetylverbindung erhaltene, gewaschene und getrocknete Masse anhaltend mit 700 bis 800 g absolutem Alkohol aus, filtriert von dem ungelösten weißen, körnigen Pulver ab und versetzt das heiße Filtrat mit einer Auflösung von 38 g Pikrinsäure in der zehnfachen Menge siedendem Alkohol. Das pikrinsaure Farbsalz kristallisiert alsbald in schwarzen, in dünner Schicht rot durchscheinenden Prismen fast vollständig aus. Nach dem Erkalten saugt man ab und wäscht das Salz mit Alkohol aus.

Um von dem pikrinsauren Salze zum Carbinol zu gelangen, wählt man zweckmäßig den Weg über den Methyläther des letzteren. 84 g Pikrat wurden mit 420 g Methylalkohol übergossen und auf einmal 60 g methylalkoholische Kalilauge (1 : 4) zugegeben. Die anfangs rotbraune, von der Gegenwart des Aminofuchsonimins herrührende Farbe der Lösung geht in kurzer Zeit in die gelbe Farbe des Kaliumpikrates über. Nach halbstündigem Digerieren in der Kälte fällt man durch Zusatz von viel Wasser, nimmt die amorphe Masse ungesäumt in viel Äther auf und wäscht diesen mit Wasser. Aus der Ätherlösung kommt der Methyläther des Carbinols bald in kristallinischer Form großenteils heraus, der Rest kann durch Einengen gewonnen werden; auch die wässerige Mutterlauge liefert noch etwas von der Verbindung, wenn man den darin gelösten Äther durch einen Luftstrom verjagt. Zu weiterer Reinigung löst man den Methyläther mit Hilfe des Soxhletschen Apparates in Methylalkohol, dem eine Spur Natronlauge zugesetzt wurde, engt ein und läßt kristallisieren.

Der Methyläther wird nun durch kurzes Kochen mit der berechneten Menge $^1/_4$-n-Salzsäure in das Chlorid des Aminofuchsonimoniums übergeführt und die heiße, violettrote Farblösung filtriert. Beim Erkalten kristallisiert das schwer lösliche Farbsalz in schönen, grünmetallisch glänzenden Prismen von der Gestalt der Kaliumpermanganatkristalle aus. Zur Umwandlung des Chlorids in das Carbinol endlich verfährt man folgendermaßen: 7 g Chlorid werden in heißem Wasser gelöst und die Lösung zu einer kochenden Aufschlämmung von überschüssigem, gefälltem Baryumcarbonat zugetropft. Die rote Farbe geht zuerst in eine blaue über, nach kurzem Kochen aber hat sich das Carbinol als weißes Kristallpulver abgeschieden. Zur Reinigung extrahiert man die abgesaugte Masse vorerst anhaltend im Soxhletschen Apparat mit Wasser (für die angegebene Quantität ist 50- bis 60stündige Extraktion notwendig), trocknet die herausgekommenen Kristalle, löst sie in wenig Pyridin, filtriert und spritzt das Filtrat mit Wasser aus. Das Carbinol kristallisiert dann beim Impfen allmählich in zugespitzten Prismen, zur Analyse wurde es im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet.

0,2449 g Substanz: 0,7066 g CO_2, 0,1386 g H_2O.

$C_{19}H_{18}ON_2$. Ber. C 78,62, H 6,21.
Gef. „ 78,69, „ 6,29.

Der Schmelzpunkt der Verbindung ist infolge beginnender Anhydrisierung nicht genau bestimmbar; bringt man das Schmelzröhrchen mit der Substanz in das auf 160° vorgewärmte Bad und erhitzt dann ziemlich rasch, so findet man ihn bei 173 bis 175°, bei langsamerem Erhitzen dagegen bedeutend niedriger, z. B. bei 167 bis 168°. In allen Fällen entwickelt die geschmolzene Masse wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes Dampfblasen. Das Carbinol ist schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, leichter in Alkoholen, siedendem Benzol oder Xylol, leicht löslich in Pyridin. Auch in heißem Wasser löst es sich etwas auf, wenn auch erheblich schwieriger als Pararosanilin. Mit Säuren geht es beim Erwärmen leicht in die entsprechenden Salze des Aminofuchsonimoniums über.

Das Di-p-aminotriphenylcarbinol anhydrisiert sich leichter als das Pararosanilin, schon beim Erwärmen auf 140° entweicht langsam Wasser, aber erst bei längerem Erhitzen auf 180° erreicht der Betrag des Gewichtsverlustes annähernd die für 1 Mol. Wasser berechnete Höhe.

Farbsalze des Di-p-aminotriphenylcarbinols (p-Aminofuchsonimoniumsalze).

Das Di-p-aminotriphenylcarbinol oder dessen Methyläther löst sich, ähnlich wie das Malachitgrüncarbinol, in verdünnten Säuren in der Kälte mit wenig Farbe auf, beim Erwärmen dagegen entstehen die Farbsalze mit großer Leichtigkeit. Dieselben sind, soweit sie Salze der gewöhnlichen Mineralsäuren sind, gut kristallisierende, in kaltem Wasser schwer lösliche Verbindungen; ihre Kristallform ähnelt derjenigen des Kaliumpermanganates, das Chlorid und das Nitrat zeigen gelbgrünen Metallglanz, das Sulfat, sowie das Oxalat blaugrünen. Die Farbe ihrer wässerigen Lösung neigt mehr nach Violett hin als die des Parafuchsins und ist derjenigen der Übermangansäure täuschend ähnlich, durch überschüssige Mineralsäuren geht die Farbe wie beim Fuchsin in Orange über.

Das Absorptionsspektrum des Chlorides in wässeriger Lösung weicht von demjenigen des Parafuchsins nicht sehr erheblich ab, es zeigt ein gegen Violett hin verwaschenes Absorptionsband bei λ 550 bis 574 (Mitte bei λ 562; für Parafuchsin wurde die Mitte des Bandes bei λ 544,5 gefunden).

Das Chlorid, dessen Darstellung oben beschrieben wurde, kristallisiert wasserfrei und erlitt dementsprechend beim Trocknen bei 110 bis 120° keinen Gewichtsverlust. In Alkohol löst es sich leicht auf.

0,3086 g Substanz: 0,8356 g CO_2, 0,1577 g H_2O. — 0,3240 g Substanz: 26,9 ccm N (17°, 717 mm).

$C_{19}H_{17}N_2Cl$. Ber. C 73,91, H 5,51, N 9,08.
Gef. „ 73,85, „ 5,68, „ 9,11.

Das ebenfalls schon beschriebene, in schwarzen Prismen kristallisierende Pikrat wurde zur Analyse bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet, wobei keine Gewichtsabnahme eintrat.

0,2530 g Substanz: 0,5592 g CO_2, 0,0940 g H_2O.

$C_{19}H_{16}N_2 . C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 59,88, H 3,79.
Gef. „ 60,28, „ 4,13.

Di-p-aminotriphenylcarbinolmethyläther.

Man erhält diese Substanz aus dem Pikrat oder einem anderen Farbsalz durch Behandlung mit methylalkoholischem Kali oder besser mit einer Auflösung von Natriummethylat in Methylalkohol, wie bereits auseinandergesetzt. Sie kristallisiert aus Holzgeist in farblosen, zu Krusten verwachsenen Tafeln oder Stäbchen, die bei 161 bis 163° schmelzen und bei höherer Temperatur Methylalkohol abspalten. In warmem Holzgeist oder Benzol ist die Verbindung leicht, in Äther schwer löslich, durch Säuren wird sie wie alle analogen Substanzen mit der größten Leichtigkeit unter Rückbildung der Farbsalze verseift. Die zur Analyse verwendete Substanz war bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet (kein Gewichtsverlust).

0,3914 g Substanz: 32,9 ccm N (18,5°, 713 mm). — 0,4939 g Substanz: 0,3735 g AgJ (Methylbestimmung nach Zeisel).

$C_{20}H_{20}ON_2$. Ber. N 9,21, CH_3 4,93.
Gef. „ 9,11, „ 4,83.

Farbbase des Doebnerschen Violetts (Aminofuchsonimin).

Die Farbbase des Doebnerschen Violetts zeigt ähnliche Eigenschaften wie die Homolkasche Farbbase des Fuchsins, nur ist sie noch weniger beständig. Man erhält sie, wenn man zu einer mit Äther oder Benzol überschichteten wässerigen Lösung des Farbsalzes Natronlauge setzt und umschüttelt, in Form einer gefärbten Lösung, welche mehr gelb ist als die der Homolkaschen Base. Die Lösung zeigt alle Eigenschaften der letzteren, färbt Papier violett, liefert beim Einleiten von Kohlensäure einen blauvioletten Niederschlag des Carbonats, entfärbt sich beim Stehen mit Wasser langsam unter Bildung des Carbinols, auf Zusatz von Methylalkohol schnell unter Bildung des Carbinolmethyläthers, mit Äthylalkohol langsamer. Um letzteres gut beobachten zu können, muß man etwas Alkali zusetzen, weil der gewöhnliche Alkohol immer sauer reagiert. Anilin entfärbt ebenfalls die Lösung schnell unter Bildung des farblosen Anilids. Säuren liefern sofort den Farbstoff, während dieselben das Carbinol anfangs farblos lösen. Gegen Kochsalzlösung verhält sich die Benzollösung wie die des Fuchsins, indem Farbsalz gebildet wird.

Polymerisation des p-Aminofuchsonimins.

Die Benzollösung des Aminofuchsonimins ist viel unbeständiger als die der Homolkaschen Base, die Lösung färbt sich beim Stehen erst

dunkler und entfärbt sich nach einigen Tagen unter Absetzung eines violetten Pulvers. Unter dem Mikroskop erscheint dasselbe als aus durchsichtigen, amorphen Körnern bestehend. Dieses Pulver ist wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt, da es mit Säuren wieder die Farbsalze liefert. Da es nicht kristallinisch erhalten werden konnte, wurde es auch nicht analysiert. Kein besseres Resultat wurde erhalten, als wir nach Jennings[1]) Vorgang das Carbinol erhitzten. Dieses verliert zwar das Wasser leichter als das Pararosanilin. So genügt das Erwärmen auf 180° im Wasserstoffstrom, um 1 Mol. Wasser auszutreiben (gef. 5,77, ber. 6,21). Das Produkt ist aber von ebenso unerquicklicher Natur, wie das oben beschriebene, es bildet eine blasige, kolophoniumartige Masse, die oberhalb 250° unter Schwarzwerden zusammensintert, beim Behandeln mit Salzsäure das kristallisierte Chlorid zurückgibt und bei der Analyse annähernd die für das Anhydrid berechneten Zahlen lieferte.

0,2509 g Substanz: 0,7601 g CO_2, 0,1376 g H_2O.

$C_{19}H_{16}N_2$. Ber. C 83,82, H 5,88.
Gef. „ 82,62, „ 6,09.

In heißem Benzol löst sich die Substanz allmählich auf, kommt aber daraus erst beim starken Einengen in amorphem Zustande wieder heraus. In Äther ist sie schwer löslich und kristallisiert daraus ebenso wenig.

Bemerkenswert ist noch das Verhalten einer Lösung des Farbsalzes gegen kohlensaures Natrium. Während eine Fuchsinlösung in wässerigem Pyridin durch kohlensaures Natrium nicht verändert wird, entfärbt sich die entsprechende Lösung des Doebnerschen Violetts schon nach 1 bis 2 Minuten unter Abscheidung eines weißen, amorphen Pulvers. Dieses lieferte bei der Analyse Zahlen, welche auf ein Gemisch von Carbinol mit einer wasserärmeren Substanz stimmen. Es scheint daher das kohlensaure Natrium neben Carbinol auch etwas von dem Polymerisationsprodukt des Fuchsonimins gebildet zu haben. An diesem Versuche ist interessant, daß man die viel größere Basicität der Fuchsinbase experimentell nachweisen kann.

2. Gruppe des Viridins.

R. Meldola hat das Viridin im Jahre 1877 entdeckt und 1882[2]) näher beschrieben. Er stellte aus dem Hydrochlorid die Farbbase durch Behandlung mit Benzol und alkoholischem Kali dar und beobachtete, daß das Benzol sich rotbraun färbte, hatte also das Phenylimin in den Händen. Zur Darstellung des Carbinols behandelte er nach dem Vorgang von Hofmann die alkoholische Lösung des Salzes mit Ammoniak und erhielt so den Äthyläther, den er aber, ebenso wie Hofmann, für das Carbinol angesehen hat. Im übrigen können wir die Resultate

[1]) Ber. **36**, 4022 [1903]. — [2]) Journ. chem. soc. **41**, 187 [1882].

Meldolas bestätigen, da die Eigenschaften des von uns auf anderem Wege dargestellten Viridins mit den von ihm angegebenen übereinstimmen, während wir ebensowenig wie er imstande waren, das Carbinol oder den Äther desselben kristallisiert zu erhalten.

Farbbase des Viridins (p-Phenylaminofuchsonphenylimin).

Wir bereiteten diese Substanz aus der entsprechenden, von Hallensleben[1]) dargestellten Anisylverbindung, analog dem zur Darstellung des Fuchsonphenylimins (Phenylimids des 7, 7-Diphenylchinomethans) in der vierten Mitteilung[2]) beschriebenen Verfahren. Es war dabei aber nicht nötig, das Zwischenprodukt, das Dianisylphenylcarbinolanilid, zu isolieren, es genügte, gleiche Mengen Dianisylphenylcarbinol, Anilin und Benzoesäure 2 Stunden lang im siedenden Wasserbade zu erhitzen. Man reinigt das Produkt am besten durch Überführung in das Pikrat. Die grüne Schmelze wird zu diesem Zwecke nach dem Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf behandelt, der Rückstand in Benzol aufgenommen, und die Benzollösung in der Siedehitze so lange mit kleinen Portionen Pikrinsäure (in Benzol gelöst) versetzt, als dieselbe durch weiteren Zusatz noch intensiv grün gefärbt wird. Das Salz kristallisiert in bronzeglänzenden, in dünner Schicht grün durchsichtigen, rhombischen Täfelchen, die mit Benzol gewaschen werden. Aus dem Pikrat gewinnt man das Imid durch Schütteln mit 20 Tln. reinem Äther und verdünnter Natronlauge bis zur Zersetzung. Man hebt die braune Ätherlösung ab, wäscht sie einige Male mit verdünnter Natronlauge, um die letzten Spuren Pikrinsäure zu entfernen, trocknet mit Kaliumcarbonat und läßt das Imid fraktioniert auskristallisieren. Die ersten Anteile bestehen aus bräunlichen, seideglänzenden Täfelchen, welche unter dem Mikroskop braun durchsichtig sind, die später herauskommenden Kristallisationen bilden schwarze, undurchsichtige Nadeln; die beiden Fraktionen unterscheiden sich im übrigen nur durch den Grad der Reinheit. Von den Analysen der bei 120° im Wasserstoffstrom getrockneten Substanz bezieht sich die zweite Stickstoffbestimmung auf die Nadeln.

0,2047 g Substanz: 0,6535 g CO_2, 0,1092 g H_2O. — 0,2332 g Substanz: 14,0 ccm N (17°, 719 mm). — 0,3486 g Substanz: 20,7 ccm N (17°, 718 mm).

$C_{31}H_{24}N_2$. Ber. C 87,74, H 5,66, N 6,60.
Gef. „ 87,07, „ 5,93, „ 6,61, 6,53.

Der Schmelzpunkt der in Blättern kristallisierenden Verbindung wurde bei 166 bis 168° gefunden, die Nadeln schmelzen um wenige Grade niedriger. Beide Modifikationen lösen sich schwer mit braunroter Farbe in Äther und kaltem Benzol, leichter in heißem Benzol, woraus sie sich umkristallisieren lassen. Das Verhalten der Substanz

[1]) Ber. 36, 2787 [1903]. — [2]) Ber. 37, 608 [1904].

gegen Reagentien entspricht vollkommen demjenigen des in der vorigen Mitteilung beschriebenen Fuchsonphenylimins: beim Behandeln mit Alkoholen oder Anilin tritt Entfärbung ein unter Entstehung des Alkyläthers bzw. des Anilids des Diphenylaminotriphenylcarbinols, ebenso bewirkt Schütteln mit äußerst verdünnten Säuren Umwandlung in das farblose Carbinol; Reduktionsmittel erzeugen die Leukobase, jedoch gelang es nicht, eines von diesen Derivaten in kristallisierter Form zu erhalten.

Salze des p-Phenylaminofuchsonphenylimoniums.

Die Salze des eben besprochenen Imins haben in Lösung grüne Farbe; man erhält sie im kristallisierten Zustande durch Versetzen der heißen alkoholischen Lösung der Base mit 1 Mol. verdünnter Säure. Das Chlorid kristallisiert in Warzen, bei sehr langsamer Kristallisation in langen Nadeln, das Sulfat in goldglänzenden, rhombischen Täfelchen oder Prismen, das Nitrat in warzenförmig verwachsenen Prismen. Das wie oben beschrieben dargestellte Pikrat bildet bronzefarbige Täfelchen, es verliert bei anhaltendem Trocknen bei 140° im Wasserstoffstrom ungefähr die einem halben Molekül entsprechende Menge Kristallbenzol (ber. 5,65; gef. 6,18) und nimmt dabei eine grünmetallische Farbe an, ohne sich im übrigen zu verändern.

0,3158 g Substanz: 0,7886 g CO_2, 0,1207 g H_2O.

$C_{37}H_{27}O_7N_5$. Ber. C 67,99, H 4,13.
Gef. „ 68,10, „ 4,25.

3. Gruppe des Malachitgrüns.

Malachitgrüncarbinolmethyläther.

Der von O. Fischer[1]) durch Erhitzen von Carbinol mit Methylalkohol dargestellte Äther läßt sich auf bequemere Weise nach der oben beim Doebnerschen Violett beschriebenen Methode gewinnen und stimmt mit den Angaben von O. Fischer überein.

Das Brillantgrün gab keinen kristallisierten Methyläther.

Drittes Kapitel.

Abkömmlinge des Triaminotriphenylcarbinols.

1. Fuchsonimin des Parafuchsins und des Neufuchsins.
(Homolkasche Base.)

Die Angaben, welche Homolka und Hantzsch über das Verhalten dieser Fuchsonimine gemacht haben, können wir im allgemeinen bestätigen und fügen nur noch folgendes als Ergänzung hinzu.

---

[1]) Ber. 33, 3356 [1900].

Setzt man Natronlauge zu einer wässerigen Lösung von Fuchsin, so bildet sich unter allen Umständen zuerst das Fuchsonimin, auch wenn man weniger als 1 Mol. Natronlauge hinzusetzt, wie man daran erkennen kann, daß Äther und Benzol beim Schütteln mit der Lösung helle Bromfarbe annehmen und daß Kohlensäure daraus das Carbonat des Fuchsins fällt. Was weiter stattfindet, erklärt sich aus dem Verhalten des Fuchsonimins; nimmt man wenig Natronlauge, so bleibt alles gelöst, während die Flüssigkeit eine Mischfarbe annimmt zwischen der Farbe des Fuchsins und des Fuchsonimins des Fuchsins und Neufuchsins — kürzer gesagt der Fuchsonimine —, erstens, weil Fuchsonimin in Wasser leicht löslich ist, und zweitens, weil eine Lösung des Fuchsonimins mit Kochsalz die Farbstoffe regeneriert. Setzt man einen Überschuß von Natronlauge hinzu, so werden die Fuchsonimine gefällt und von Äther und Benzol in reichlicherer Menge aufgenommen, weil die Natronlauge aussalzend wirkt. Als Beweis hierfür führen wir folgenden Versuch an. Schüttelt man die Benzollösung der Fuchsonimine mit reinem, ausgekochtem Wasser, so geht ein beträchtlicher Teil mit einer mehr roten Farbe in Lösung, setzt man Natronlauge hinzu, so wird aus der wässerigen Lösung das Fuchsonimin gefällt, welches beim Schütteln sich wieder in dem Benzol löst; Kohlensäure fällt aus dieser Benzollösung wieder Carbonat des Farbstoffes aus. Es geht hieraus hervor, daß die Fuchsonimine sich ohne Veränderung in Wasser lösen und mit Natronlauge ausfällen lassen, vorausgesetzt, daß nur wenig Zeit während des Versuches verstreicht. Läßt man die Flüssigkeiten stehen, so scheidet sich ein schwach violetter Niederschlag ab, der wohl zum größten Teil aus durch ein wenig Carbonat gefärbtem Carbinol besteht, je nach den Verhältnissen mit mehr oder weniger Condensationsprodukten verunreinigt. Die Rückbildung des Fuchsins beim Zusammenbringen einer Benzollösung des Fuchsonimins mit Kochsalz findet momentan statt, wenn man die Lösungen zusammen schüttelt. Auch Salpeter liefert das Nitrat der Farbbase und freies Ätznatron, wie man leicht mittelst Curcumapapier erkennen kann. Obgleich die Regeneration der Farbsalze bei diesem Versuche zum großen Teil der Unlöslichkeit derselben in Salzlösungen zuzuschreiben ist, so ist doch anzunehmen, daß auch bei dem von Hantzsch untersuchten System Fuchsin + 1 Mol. NaOH, wo sich nichts ausscheidet, Fuchsin neben Natronlauge in Lösung ist.

Überläßt man eine mit Ätzkali getrocknete Lösung der Fuchsonimine in Benzol sich selbst, so wird die Farbe dunkler, und es scheidet sich ein schwarzer, pulveriger Niederschlag ab, der vermutlich ein Kondensationsprodukt des Fuchsonimins ist.

Während die Umwandlung der Fuchsonimine in Carbinole durch Wasser nur langsam erfolgt, addieren dieselben in wenigen Minuten Methylalkohol unter Bildung des Methyläthers der Carbinole; Äthylalkohol erfordert etwas längere Zeit, Anilin entfärbt die Lösung schnell unter Bildung des Anilids des Carbinols.

2. Polymerisations- und Kondensationsprodukte der Fuchsonimine.

Homolka und Hantzsch haben schon beobachtet, daß sich die Fuchsonimine aus der ätherischen Lösung nicht isolieren lassen, indem der nach dem Verdunsten des Äthers erhaltene Rückstand sich nicht wieder in Äther löst. Es beruht dies offenbar auf einer Kondensation oder Polymerisation des Fuchsonimins. Dieser Vorgang findet ebenfalls statt, wenn die Entziehung der Säure unter Umständen geschieht, wo das Fuchsonimin nicht in Lösung gehen kann, also z. B. wenn man Fuchsin mit Natronlauge verreibt.

Behandelt man trockenes, äußerst fein zerriebenes Parafuchsin in einer Reibschale anhaltend mit Natronlauge, filtriert ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum, so erhält man ein braunes, an der Luft leicht violett werdendes Pulver, das nur noch Spuren von Chlor enthält und dessen Analyse 2 Proz. mehr Kohlenstoff ergab, als dem Carbinol entsprechen würde. Dieses Produkt ist in Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkoholen und Pyridin außerordentlich schwer löslich. Durch sehr lange Extraktion mit Xylol im Soxhletschen Apparat wurde es als bräunliches, körniges Pulver erhalten, das aus salmiakartig verwachsenen, rundlichen Kristallindividuen bestand. Als dieses Präparat bei 170° im Wasserstoffstrom getrocknet wurde, verlor es allmählich Xylol, zugleich trat aber schon Zersetzung — Dunkelfärbung und Sublimation eines schwarzen Anfluges — ein, und die Analyse der Verbindung gab Zahlen, welche in der Mitte zwischen denen des Anhydrids und des Carbinols liegen.

Auch das Produkt, wie es durch anhaltende Extraktion des nach Jennings[1]) durch Erhitzen des Carbinols erhaltenen Präparates mit siedendem Xylol gewonnen wurde, hatte dieselben unerquicklichen Eigenschaften wie die oben beschriebene Verbindung.

Da alle diese Produkte, mögen sie nun durch Erhitzen von Carbinol oder durch Behandlung von Fuchsin mit Alkalien erhalten sein, bei der Behandlung mit Säuren wieder Fuchsin liefern, so bestehen sie unzweifelhaft aus Anhydriden der Carbinole oder Polymerisationsprodukten der Fuchsonimine. Nach den im theoretischen Teil gegebenen Auseinandersetzungen gibt es verschiedene Möglichkeiten der Anhydrisierung und der Polymerisierung, welche es begreiflich machen, daß diese Körper bald gefärbt, bald ungefärbt sind. Bei der Schwierigkeit der Untersuchung dieser amorphen oder nur in kugeligen Gebilden zu erhaltenden Substanzen und bei dem geringen Interesse, welches dieser Vorgang für den Zweck unserer Untersuchung besitzt, haben wir diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

---

[1]) l. c.

3. Anilinblau.

Obgleich das Anilinblau seit seiner Entdeckung durch Girard und de Laire[1]) wegen seiner prachtvollen Farbe die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat, scheint doch noch niemand einen einheitlichen Farbstoff in Händen gehabt zu haben, und es erklärt sich daraus auch der noch immer nicht beigelegte Streit über die Identität des Diphenylaminblaus mit dem Triphenylpararosanilinblau. Wir haben nun gefunden[2]), daß die Methoxylgruppe in den Anisylcarbinolen sehr viel leichter durch den Anilinrest ersetzt wird als die Hydroxylgruppe im Aurin und die Aminogruppe im Rosanilin. Hierdurch sind wir in den Stand gesetzt worden, ein ganz reines Triphenylpararosanilin darzustellen, welches sich nicht nur durch die Kristallisationsfähigkeit seiner Salze, sondern auch durch die des Carbinols von den unreinen, bisher untersuchten Arten des Anilinblaus unterscheidet. Ganz besonders charakteristisch ist das fast unlösliche, schön kristallisierende Pikrat, welches gestattet, den Nachweis zu führen, daß das Diphenylaminblau etwas von dem reinen Triphenylpararosanilin enthält, während das Triphenylpararosanilinblau des Handels bei der Behandlung mit Pikrinsäure in Benzollösung keine Spur dieses Salzes lieferte. Wir glauben daher, daß das Diphenylaminblau ein unreines Triphenylpararosanilin ist, während wir uns über die Natur des Triphenylpararosanilinblaus noch kein Urteil gebildet haben.

Farbbase des Triphenylpararosanilinblaus (Di-phenylamino-fuchsonphenylimin).

Die Verbindungen dieser Gruppe stellten wir analog dem beim Viridin auseinandergesetzten Verfahren dar. Ein Gemisch von 10 g p-Trianisylcarbinol[3]), 10 g Benzoesäure und 20 g Anilin wurde während 3 Stunden im siedenden Wasserbade erwärmt.

Die Mischung nimmt bald eine blaue Farbe an und bildet schließlich einen dicken, blauen Sirup, der beim Erkalten zu einer goldglänzenden, aus den blätterigen Kristallen des benzoesauren Farbsalzes bestehenden Masse erstarrt. Zur Isolierung dieses Salzes wird das Produkt gut mit wasserfreiem Äther verrieben, abgesaugt und einige Male mit Äther nachgewaschen. Die Ausbeute an benzoesaurem Salz ist annähernd quantitativ. Zur Umwandlung in das Imin schüttelt man das Benzoat mit der zehnfachen Menge Äther und verdünnter Natronlauge auf der Maschine so lange, bis eine herausgenommene Probe unter dem Mikroskop keine blaudurchsichtigen Blätter des Salzes mehr erkennen läßt. Das gebildete Imin löst sich erst mit intensiv rot-

---

[1]) Jahresbericht 1862, 696. — [2]) Ber. 35, 3030 [1902]. — [3]) Ber. 35, 1198 [1902].

brauner Farbe in dem Äther auf, beginnt aber bald in schwarzen, stäbchenförmigen Kriställchen herauszukommen, so daß nach einigen Stunden der Äther nur noch sehr geringe Mengen gelöst enthält. Das abgesaugte, mit Äther und Wasser gewaschene Präparat ist rein und wurde zur Analyse (I) bei 140° im Wasserstoffstrom getrocknet, wobei keine Gewichtsabnahme eintrat. Eine andere Portion (II) kam nach dem Umkristallisieren aus siedendem Xylol und Trocknen bei 150° im Wasserstoffstrom zur Analyse. Die gefundenen Zahlen lassen erkennen, daß die Substanz die angewendeten Lösungsmittel hartnäckig zurückhält.

I. 0,2448 g Substanz: 0,7682 g CO_2, 0,1313 g H_2O. — 0,2278 g Substanz: 16,6 ccm N (14°, 715 mm). — II. 0,2701 g Substanz: 0,8552 g CO_2, 0,1431 g H_2O. — 0,2459 g Substanz: 16,7 ccm N (11°, 713 mm).

$C_{37}H_{39}N_3$.	Ber.	C 86,21,	H 5,63,	N 8,16.
	Gef. I.	„ 85,58,	„ 5,96,	„ 8,08.
	„ II.	„ 86,35,	„ 5,89,	„ 7,61.

Das Phenylimin bildet ein schwarzes Kristallpulver, das sich in den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln schwierig mit rotbrauner Farbe auflöst; leicht löslich ist es in Pyridin und kristallisiert aus siedendem Xylol in warzenförmig verwachsenen Täfelchen vom Schmelzpunkt 237 bis 238°.

In ihrem chemischen Verhalten entspricht die Farbbase durchaus den beschriebenen Phenyliminen. Wie diese löst sie sich in Alkoholen (die durch eine Spur Alkali neutralisiert werden müssen) vorerst mit brauner Farbe auf, die allmählich, rasch bei Anwendung von Methylalkohol, langsamer mit Äthylalkohol verschwindet. Die hierbei sich bildenden Alkyläther des Triphenylpararosanilins konnten nicht kristallisiert erhalten werden. Ebenso addiert sich Anilin mit Leichtigkeit, wenn man die Pyridinlösung des Imins mit Anilin versetzt; langsamer wirken sekundäre Amine, wie z. B. Methylanilin. Das farblose Anilid wurde ebenfalls nur in sirupöser Form gewonnen. Dagegen kristallisiert das weiter unten beschriebene Carbinol, das durch Behandlung des Imins mit einem geeigneten wässerigen Lösungsmittel unter Zusatz einer Spur Säure erhalten werden kann. Reduktionsmittel geben die gut kristallisierende Leukobase, Säuren die in Lösung blauen Farbsalze des Triphenylpararosanilins.

Salze des Di-phenylamino-fuchsonphenylimoniums.

Das Chlorid wird durch Zusatz von Salzsäure zu der Lösung des Imins in Alkohol oder Eisessig in Form von Kristallwarzen erhalten, bessere Kristalle lassen sich durch Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel gewinnen. Man löst zu diesem Zwecke das Imin oder sein benzoesaures Salz in 15 Tln. Pyridin und gibt zu der siedenden Lösung eine Auflösung von $^1/_4$ Tl. trockenem, salzsaurem Pyridin in $2^1/_2$ Tln. dieses Lösungsmittels. Beim Erkalten kristallisiert das Farbsalz in konzentrisch gruppierten Nadeln mit rotmetallischer Oberflächenfarbe

aus, die sich aus viel heißem Pyridin umkristallisieren lassen, in Alkohol dagegen nur in geringem Maße löslich sind. Die mit Pyridin und Wasser gewaschene Verbindung wurde zur Analyse bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und stellte dann ein bronzeglänzendes Kristallpulver dar.

0,2256 g Substanz: 0,6639 g CO_2, 0,1134 g H_2O. — 0,2472 g Substanz: 17,4 ccm N (11°, 712 mm). — 0,3045 g Substanz: 0,0754 g AgCl.

$C_{37}H_{30}N_3Cl$.	Ber.	C 80,51,	H 5,44,	N 7,62,	Cl 6,44.
	Gef.	„ 80,26,	„ 5,59,	„ 7,87,	„ 6,13.

Die spektroskopische Untersuchung der alkoholischen Lösung des Salzes ergab einen breiten, nach Violett hin verwaschenen Absorptionsstreifen bei λ 566 bis 619 (Mitte bei λ 592,5).

Das Pikrat, welches sich zur Charakterisierung der Substanzen dieser Gruppe besonders eignet, erhält man aus dem Imin oder dem Carbinol durch Behandlung mit Pikrinsäure in siedender Benzollösung. Man verwendet zu seiner Darstellung am besten das Produkt, wie man es durch Ausdampfen der alkalisch gemachten Rohschmelze und Aufnehmen des Rückstandes in Benzol erhält. Die heiße Benzollösung wird mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol in kleinen Portionen versetzt. Jeder Säurezusatz erzeugt eine intensiv blaue Färbung der Flüssigkeit, die aber in kurzer Zeit unter Abscheidung der bronzeglänzenden Blätter des Pikrates fast vollständig verschwindet. Man setzt nur so lange Säure zu, als noch starke Blaufärbung eintritt, da bei Außerachtlassung dieser Vorsicht auch Verunreinigungen ausgefällt werden. Zur Analyse wurde das lufttrockene Salz schließlich bei 130° im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei es einen Gewichtsverlust von 8,1 Proz. erlitt. (Ber. für 1 Mol. Kristallbenzol: 9,5 Proz.)

0,2167 g Substanz: 0,5519 g CO_2, 0,0865 g H_2O. — 0,2270 g Substanz: 22,7 ccm N (13°, 715 mm).

$C_{37}H_{29}N_3 . C_6H_3O_7N_3$.	Ber.	C 69,35,	H 4,30,	N 11,29.
	Gef.	„ 69,46,	„ 4,44,	„ 11,14.

Triphenylpararosanilin (Carbinol).

Man versetzt die Pyridinlösung des Imins mit einer Spur Benzoesäure — oder einer anderen Säure —, setzt Wasser zu, so lange noch keine bleibende Fällung eintritt, und läßt stehen, bis die braune Farbe verschwunden ist, und die Flüssigkeit nur noch ganz hell grünlich gefärbt erscheint. Das Produkt wird jetzt durch Zusatz von Wasser und etwas Natronlauge und Aufnehmen in Äther isoliert, der Äther zur Entfernung des Pyridins oft mit Wasser ausgeschüttelt, und der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Sirup durch mehrmalige Kristallisation aus Benzol gereinigt. Man erhält das Carbinol so in fast farblosen Nädelchen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich sind und am Lichte hellblaue Farbe

annehmen. Die Verbindung enthält Kristallbenzol, welches im Vakuum langsam entweicht, schmilzt bei ungefähr 85° zu einem dunkeln, zähen Tropfen zusammen und wird durch Säuren alsbald in die blauen Farbsalze zurückverwandelt. Die zur Analyse verwendete Portion war im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1883 g Substanz: 0,5763 g CO_2, 0,1043 g H_2O. — 0,1895 g Substanz: 13,3 ccm N (14°, 710 mm).

$C_{37}H_{31}ON_3$. Ber. C 83,30, H 5,82, N 7,88.
Gef. „ 83,47, „ 6,15, „ 7,73.

Triphenylparaleukanilin.

Die Leukobase des triphenylierten Pararosanilins läßt sich leicht durch Behandlung der Farbbase mit Eisessig und Zinkstaub darstellen. Nach der Entfärbung wird die heiße Lösung mit Wasser ausgespritzt, und die als weißes Kristallpulver gefällte Substanz nach dem Trocknen durch Extraktion mit Äther im Soxhletschen Apparat von überschüssigem Zink befreit und schließlich aus heißem Xylol umkristallisiert. Sie bildet glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 182 bis 184°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von siedendem Benzol oder Xylol schwer löslich und wird durch Behandeln mit Chloranil in alkoholischer oder essigsaurer Lösung in den blauen Farbstoff zurückverwandelt. Die zur Analyse verwendete Portion war bei 130° im Wasserstoffstrom getrocknet worden.

0,2282 g Substanz: 0,7190 g CO_2, 0,1258 g H_2O. — 0,2412 g Substanz: 17,7 ccm N (14°, 717 mm).

$C_{37}H_{31}N_3$. Ber. C 85,88, H 6,00, N 8,12.
Gef. „ 85,93, „ 6,13, „ 8,16.

4. Alkyläther der Carbinole.

O. Fischer[1]) hat vor kurzem seine Versuche über Ätherifizierung der Carbinolbasen wieder aufgenommen und gibt an, daß er Versuche angestellt habe, ob Rosanilin, Methylviolettbase usw. sich ebenso alkylieren lassen wie die Malachitgrünbase. In der Mitteilung ist aber über letzteren Punkt weiter keine Angabe enthalten, woraus man schließen kann, daß er Schwierigkeiten begegnet ist. In der Tat ist auch die von O. Fischer befolgte Methode, Erhitzen der Carbinolbase mit Alkohol, bei den Rosanilinbasen nicht gut anwendbar, weil die Alkyläther sich in der Hitze leicht zersetzen; dagegen erfolgt die Alkylierung sofort, wenn man die alkoholische Lösung der Farbsalze mit alkoholischem Kali oder besser noch mit Natriumalkoholat versetzt. Bei den peralkylierten Farbsalzen erfolgt die Entfärbung augenblicklich, bei den nicht vollständig alkylierten dagegen tritt infolge von Fuchsoniminbildung zunächst Braunfärbung ein, die bald verschwindet. In letzterem Falle

[1]) Ber. 33, 3356 [1900].

entspricht die Darstellung der Alkyläther der oben beschriebenen Einwirkung der Fuchsonimine auf Alkohol. Die meisten der Alkyläther mit Ausnahme der phenylierten zeichnen sich durch großes Kristallisationsvermögen aus und eignen sich zur Reindarstellung der Farbsalze viel besser als die Carbinole.

Pararosanilinmethyläther.
(Triaminotriphenylcarbinolmethyläther.)

Zu einer Lösung von 1,5 g Natrium in 30 g Methylalkohol wurde eine methylalkoholische Auflösung von 5 g getrocknetem Parafuchsin gegeben. Die im ersten Moment auftretende Iminfarbe verschwindet sehr rasch. Nach einstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit 50 g Äther versetzt und mit schwach alkalischem Wasser ausgefällt. Der Methyläther kommt hierbei als Kristallätherverbindung in Blättern heraus und kann durch Lösen in wenig schwach alkalischem Holzgeist und Fällen mit Äthyläther gereinigt werden. Die mit Äther gewaschene, im Vakuum getrocknete Substanz bildet farblose, rhombische Blätter, die an der Luft leicht rot werden. Sie sintern bei circa 105° zu einer halb geschmolzenen, bräunlichen Masse zusammen und erleiden dabei ungefähr den einem Molekül Kristalläther entsprechenden Gewichtsverlust (ber. 18,83, gef. 19,78). Hierbei scheint aber auch schon in geringem Umfange Abspaltung von Methylalkohol einzutreten, denn die mit der im Wasserstoffstrome bei 110° getrockneten Substanz ausgeführte Methylbestimmung gab nur annähernd den von der Theorie geforderten Wert.

0,3983 g Substanz: 0,2546 g AgJ.

$C_{20}H_{21}ON_3$. Ber. CH_3 4,70. Gef. CH_3 4,08.

Die Substanz hat also die Formel $C_{20}H_{21}ON_3 + C_4H_{10}O$.

Der aus einer größeren Quantität der Verbindung durch Erwärmen auf 110° unter Berücksichtigung der nötigen Vorsichtsmaßregeln isolierte Äther — 0,6 g Substanz gaben 0,1 g Äther — wurde durch seinen Siedepunkt und die Verbindung mit Ferrocyanwasserstoff als solcher charakterisiert.

Wie mit Äthyläther, verbindet sich die Substanz auch mit anderen Lösungsmitteln, beispielsweise mit Benzol, wenn man sie daraus umkristallisiert. Die Benzolverbindung bildet große, farblose Blätter, sie schmilzt um 135° unter Entweichen des Kristallbenzols zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich erst bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Holzgeist und Übergang in das Fuchsonimin braun färbt.

Neufuchsincarbinolmethyläther.
(Triaminotritolylcarbinolmethyläther.)

Neufuchsin verhält sich gegen Natriummethylatlösung genau wie Parafuchsin. Bei Verwendung von technischem Ausgangsmaterial er-

hält man eine schmutzig gefärbte methylalkoholische Lösung, die durch Versetzen mit dem halben Volumen Äther und Digerieren mit Tierkohle gereinigt werden kann.

Die filtrierte Flüssigkeit gibt auf Zusatz von schwach alkalischem Wasser beim Impfen eine kristallinische Fällung, die nach dem Trocknen aus heißem Benzol umkristallisiert wurde. Die Verbindung bildet langgestreckte Blätter, sie ist in Äther und kaltem Benzol schwer löslich, leicht dagegen in heißem Benzol und Methylalkohol und schmilzt nach vorausgehendem Sintern bei circa 178° unter Dampfentwickelung zu einer rotbraunen Flüssigkeit.

Kristallviolettcarbinolmethyläther.
(Hexamethyltriaminotriphenylcarbinolmethyläther.)

Eine methylalkoholische Lösung von Kristallviolett entfärbt sich auf Zusatz von Natriummethylat sofort, der gebildete Methyläther kristallisiert alsbald aus und wird aus heißem Holzgeist in flächenreichen Kristallen erhalten. Er löst sich leicht in Benzol und kommt aus der Lösung beim langsamen Verdunsten im luftverdünnten Raum in großen, farblosen, rhombischen Tafeln heraus, welche im geschlossenen Schmelzpunktsröhrchen bei 159 bis 160° schmelzen.

Theoretisches.

Die Carbinole.

In der zweiten Mitteilung[1]) haben wir gezeigt, daß die Aktivität des Hydroxyls in den methoxylierten Derivaten des Triphenylcarbinols in hohem Grade mit der Anzahl der Methoxylgruppen zunimmt. Da bei den paraamidierten Triphenylcarbinolen ähnliche Erscheinungen in bezug auf die Leichtigkeit der Umwandlung des Carbinols in Fuchsonimin obwalten, so liegt der Gedanke nahe, daß die Aktivität der Anisylverbindungen entgegen unserer früheren Annahme doch auch durch eine Umlagerung in ein gefärbtes Derivat des Chinons bedingt sei. Wir werden diese Frage daher einer nochmaligen experimentellen Prüfung unterziehen.

Bei den drei in der Parastellung amidierten Triphenylcarbinolen ist der Unterschied in bezug auf die Beständigkeit der Carbinolsalze sehr in die Augen fallend. Die Monoaminoverbindung gibt mit Salzsäure das gut kristallisierende Carbinolsalz, welches andererseits durch Wasseraufnahme aus dem Farbsalz gebildet wird. Die zweifach und dreifach amidierten Carbinole dagegen liefern beständige Fuchsonimoniumsalze, und die Carbinolsalze, welche sich anfangs bei der Lösung

[1]) Ber. 30, 3013 [1902].

der Carbinole in Säuren bilden, sind so unbeständig, daß sie bisher nicht isoliert werden konnten.

Bemerkenswert ist ferner noch folgender Umstand. Man hat die zweite und dritte Aminogruppe als auxochrome Gruppen bezeichnet, weil sie die Färbung erhöhen. Dieselben machen aber ihren Einfluß auch auf das physikalische Verhalten des Carbinols in auffallender Weise geltend. Während das Monoaminocarbinol neuerdings von uns nicht kristallisiert erhalten werden konnte und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit größter Leichtigkeit löslich ist, verhält sich das Diaminocarbinol ganz wie Rosanilin. Der Eintritt einer Aminogruppe bedingt also eine völlige Änderung im Verhalten der Monoverbindung, während der Eintritt der zweiten Aminogruppe ohne erheblichen Einfluß ist, ganz entsprechend dem Verhalten der Farbsalze.

Farbbasen der nicht vollständig alkylierten Aminocarbinole.

Das Fuchsonimin ist so unbeständig, daß wir es auch nicht einmal vorübergehend in Lösung beobachten konnten, indem es sich bei Abwesenheit von Wasser sofort polymerisiert und bei Gegenwart von Wasser in Carbinol verwandelt. Das einmal amidierte Fuchsonimin ist dagegen in Lösung ziemlich beständig und polymerisiert sich in trockenem Benzol erst innerhalb eines Tages, während das zweimal amidierte — die Homolkasche Farbbase — noch tagelang in der Benzollösung nachweisbar ist. Die Gegenwart der Aminogruppe in den anderen Benzolkernen erhöht daher die Beständigkeit der Fuchsonimingruppe erheblich, woraus sich die Beständigkeit der Farbsalze und schließlich die Anwendbarkeit derselben als Farbstoffe erklärt. Dabei nimmt zugleich die Basicität erheblich zu und zwar in solchem Maße, daß möglicherweise das von uns bei den Anisylcarbinolen beobachtete Potenzengesetz auch für die Triphenylmethanfarbstoffe Gültigkeit hat. Wir bemerken dazu, worauf wir übrigens erst jetzt aufmerksam geworden sind, daß Hantzsch schon zwei Jahre vor der Aufstellung unseres Potenzengesetzes auf einen ähnlichen Gedanken in bezug auf die Basicität der Triphenylmethanfarbstoffe gekommen ist. Hantzsch sagt darüber [1]: „Es ist also, als ob beim Übergange des Carbinolsalzes in das echte Farbstoffsalz die in ersterem Salze auf die drei Amidogruppen gleichmäßig verteilten, schwach positiven Ladungen sich auf eine einzige konzentrierten und diese damit äußerst stark machten."

Das Fuchsonimin selbst ist eine sehr schwache Base, da seine Salze durch Pyridin zersetzt werden. Andererseits sind die amidierten Triphenylmethane und Carbinole auch nur schwache Basen; die starke Basicität der Fuchsonimingruppe in den Farbstoffen kann daher nur in

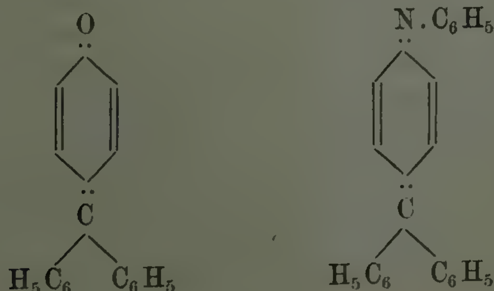
[1]) Ber. 33, 756 [1900].

einer besonderen Fähigkeit derselben liegen, in sich die Basicität der in demselben Molekül befindlichen Aminogruppen aufzuspeichern. Der Grund hiervon liegt vielleicht in der eigentümlichen Anordnung aliphatischer Doppelbindungen, welche ja auch die Ursache der Färbung ist.

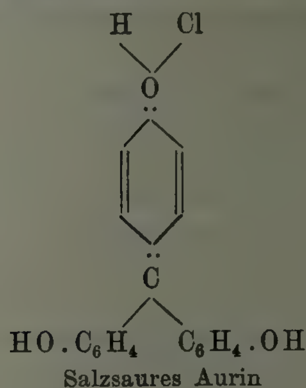
Diese Aktivierungserscheinungen verdienen offenbar ein größeres Interesse, als man ihnen bisher geschenkt hat, sie heben einzelne bevorzugte Individuen aus einem Meer von indifferenten Substanzen hervor, wie die Farbstoffe aus der Schar der farblosen Triphenylmethanabkömmlinge und sind vielleicht der Grund dafür, daß auch bei nicht gefärbten Substanzen, wie z. B. bei den Bestandteilen der lebenden Wesen, sich einige durch besondere Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Es ist dieser Gedanke, welcher uns bei den Untersuchungen über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes sowie über Dibenzalaceton und Triphenylmethan geleitet hat. Das Studium der Anilinfarbstoffe gewinnt von diesem Gesichtspunkt aus ein allgemeineres Interesse, weil die Färbung mit der Aktivierung Hand in Hand geht, und weil dadurch die Möglichkeit gegeben wird, das Zustandekommen dieser merkwürdigen Erscheinung mit den Hilfsmitteln der Optik zu verfolgen.

Die drei phenylierten Iminbasen, das Fuchsonphenylimin, die Farbbase des Viridins und des Anilinblaus, sind durchaus beständige Körper und verändern sich weder in Lösung noch in fester Form, wenn nicht Substanzen zugegen sind, die damit in Reaktion treten, wie Wasser, Alkohol, Aminbasen und Säuren. Für die Theorie der Triphenylmethanfarbstoffe sind sie deshalb von besonderem Wert, weil sie gestatten, den strengen Nachweis zu führen, daß die einer exakten Untersuchung unzugänglichen unbeständigen Iminbasen der nicht phenylierten Substanzen dieselbe Konstitution besitzen. Es geht dies nämlich zunächst daraus hervor, daß alle Iminbasen ohne Ausnahme nahezu die gleiche braune bis orange Färbung besitzen, während die Salze die bekannte verschiedenartige Farbe zeigen; ferner daraus, daß die unbeständigen Iminbasen gegen Reagentien genau dasselbe Verhalten zeigen wie die beständigen.

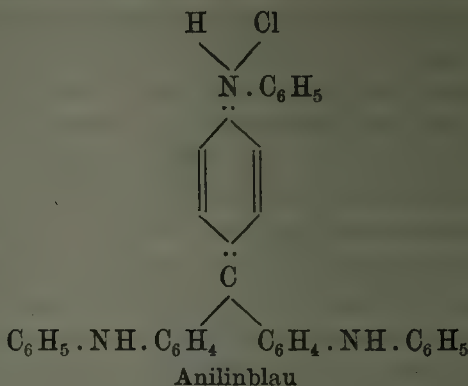
Die phenylierten Imine sind ferner noch von Interesse, weil sie in ihrem Verhalten eine große Ähnlichkeit mit der Auringruppe zeigen. Fuchson und Fuchsonphenylimin sind sich außerordentlich ähnlich und ebenso ihre Derivate.



Die phenylierte Iminogruppe verhält sich demnach wie der Sauerstoff in der Carbonylgruppe. Wenn diese Ähnlichkeit sich auch auf die Salzbildung erstreckt, muß man annehmen, daß das salzsaure Aurin ein Oxoniumsalz ist, entsprechend dem Anilinblau.



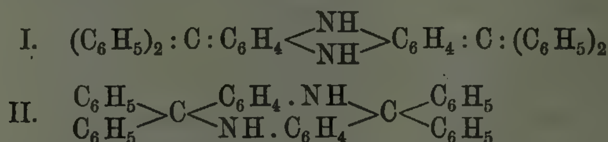
Salzsaures Aurin



Anilinblau

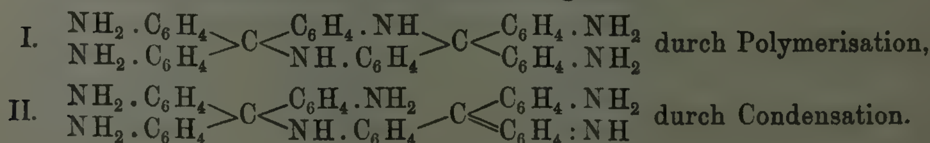
Polymerisation und Kondensation der Fuchsonimine.

Das Fuchsonimin ist so unbeständig, daß bei der Zersetzung eines Salzes desselben mit Pyridin bei Ausschluß von Wasser augenblicklich ein Polymerisationsprodukt gebildet wird, welches ein großes Kristallisationsvermögen besitzt, farblos ist und mit Säuren augenblicklich das Farbsalz regeneriert. Da diese Substanz bimolekular ist, kann man für dieselbe nur zwei Formeln aufstellen:



Formel I entspricht einem polymeren Chinon und sollte gefärbt sein, da die Fulvengruppe darin noch vorhanden ist. Formel II ist ein Carbinolanhydrid, welches voraussichtlich farblos sein dürfte und seine Beständigkeit dem Umstand verdanken könnte, daß darin ein Sechsring vorkommt, wenn man das p-Phenylen als 1 At. betrachtet. Wir halten ferner die Formel II als weitaus wahrscheinlicher, weil sie das Polymere als ein Analogon des Anilids des Triphenylcarbinols erscheinen läßt; wie dieses wird es durch Säuren äußerst leicht gespalten.

Bei den amidierten Fuchsoniminen kann nun dieser Übergang in kompliziertere Verbindungen in zwei verschiedenen Weisen stattfinden, indem entweder eine offene oder eine ringförmige Kette gebildet wird. Die Base des Pararosanilins kann nämlich geben:



Das offene Carbinolanhydrid II enthält noch eine Fuchsonimingruppe und wird daher gefärbt sein. Es kann aber durch Wasseraufnahme in ein farbloses Carbinolderivat übergehen oder wieder ein drittes Molekül des Diaminofuchsonimins aufnehmen und so beliebig lange Ketten erzeugen, die je nach Anwesenheit oder Abwesenheit von Wasser am Ende ein Carbinol oder ein Fuchsonimin enthalten und daher farblos oder gefärbt sind. So erklärt sich die Umwandlung des mit Natronlauge aus einer Fuchsinlösung gefällten, ursprünglich in Äther löslichen, einfachen Diaminofuchsonimins in ein dunkles, unlösliches Pulver, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit und Unfähigkeit zum Kristallisieren nicht weiter untersucht werden konnte. Es liegen hier offenbar Gemische solcher Carbinolanhydride vor, welche nur eine gemeinsame Eigenschaft besitzen, mit Säuren Fuchsin zu regenerieren.

Bei der Behandlung des trockenen Fuchsins mit Natronlauge haben wir ein dunkles Pulver erhalten, welches zum Teil an Xylol ein in kugeligen Kristallen sich abscheidendes Produkt abgab, dessen Analyse Zahlen lieferte, die in der Mitte zwischen denen der Farbbase und des Carbinols liegen. Hier liegt vielleicht ein unreines cyklisches Carbinolanhydrid vor.

Was die Substanz betrifft, welche Jennings[1]) beim Erhitzen von Rosanilin erhielt, und die einerseits die Zusammensetzung der Farbbase zeigte und andererseits mit Salzsäure quantitativ Fuchsin lieferte, so ist ihre Natur nach dem oben Gesagten verständlich. Dieselbe ist offenbar ein Gemisch verschiedener Carbinolanhydride mit oder ohne Fuchsonimingruppe, eine Vermutung, die auch schon von Jennings ausgesprochen ist, wenn er sagt, es könne die Substanz eine den Chinhydronen analoge Verbindung der Imidbase mit der Carbinolbase sein. Andererseits bedarf aber die geschichtliche Bemerkung, welche Jennings seinen Beobachtungen hinzufügt, der Korrektur. Jennings sagt: „die chinoide Formel, welche E. Fischer und Jennings für das Fuchsin und Parafuchsin im Jahre 1893 aufgestellt haben“. Herr Jennings hat wohl kein Recht, einen Teil der Urheberschaft dieses Gedankens für sich zu beanspruchen, denn die chinoide Formel war von Emil und Otto Fischer sowie von Graebe und Caro schon 16 Jahre vorher aufgestellt worden.

Bei dem Erhitzen des Diaminotriphenylcarbinols erhielten wir eine Masse, welche der aus Pararosanilin ähnlich ist, diese dürfte daher auch ein derartiges Gemenge von Carbinolanhydriden sein.

Endlich bemerken wir zu diesem Kapitel, daß nach der Isolierung beständiger Chinonimine die Polymerisations- und Kondensationsprodukte der unbeständigen nur ein untergeordnetes Interesse für die Theorie der Anilinfarbstoffe besitzen. Es war dies nur so lange der Fall, als die Chinonimine nicht bekannt waren, und man daher kein anderes

[1]) Ber. 36, 4022 [1903].

Mittel als die Darstellung von chinhydronähnlichen Substanzen kannte, um die Existenz der hypothetischen Chinonimine wahrscheinlich zu machen.

Zum Schlusse sagen wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sowie den Farbwerken von Höchst unseren Dank für die Überlassung von besonders reinen Farbstoffen der Triphenylmethangruppe.

---

275. Mit Victor Villiger: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

Sechste[1]) Mitteilung.

(München; Ber. 37, 3191 [1904].)

Ein Problem, welches uns in den fünf früheren Abhandlungen beschäftigt hat, ist die Frage, ob die Färbung der Anisylcarbinolsalze auf denselben Ursachen beruht wie die der Farbsalze der Fuchsingruppe. Zur Beantwortung derselben haben wir zunächst gesucht, die Lücken auszufüllen, welche frühere Untersuchungen in dem Kapitel der Triphenylmethanfarbstoffe gelassen hatten. Nachdem dies in befriedigender Weise durch die vierte und fünfte Abhandlung geschehen ist, kann jetzt daran gegangen werden, eine Vergleichung zwischen dem Verhalten der p-Anisylcarbinole und der p-Aminotriphenylcarbinole anzustellen. Es ergibt sich dabei eine merkwürdige Übereinstimmung in dem Verhalten des p-Trianisylcarbinols und des p-Monoaminotriphenylcarbinols, sowohl in bezug auf die Färbung der Salze, als auch in bezug auf die Basicität, die so groß ist, daß man bei oberflächlicher Betrachtung beide Substanzen verwechseln könnte. Die drei Methoxylgruppen in der Parastellung üben daher eine ähnliche Wirkung aus wie eine Aminogruppe.

Der nächste Schritt, der auf diesem Wege getan werden muß, ist die Vergleichung der o-Anisyl- mit den o-Aminoverbindungen. Das Tri-o-anisylcarbinol färbt sich mit Eisessig-Schwefelsäure undurchsichtig blau; es war daher zu untersuchen, ob und unter welchen Umständen o-Aminotriphenylcarbinole blau gefärbte Salze geben. Frühere Untersuchungen anderer Autoren liefern für die Beantwortung dieser Frage keinen Anhaltspunkt. Wir haben daher in der dritten Mitteilung[2]) vorläufige orientierende Versuche über diesen Gegenstand angestellt. Da nach der Grignardschen Methode dargestelltes Monoamino- und

---

[1]) Zur fünften Mitteilung haben wir berichtigend nachzutragen, daß schon Rosenstiehl den Methyläther des Kristallvioletts durch Einwirkung von Methylalkohol und Natronlauge auf das Farbsalz dargestellt hat. Compt. rend. 120, 192; Bull. soc. chim. [3] 13, 546 [1895]. Herzig und Wengraf haben den entsprechenden Äthyläther analysiert. (Monatsh. f. Chem. 22, 609 [1901].) — [2]) Ber. 36, 2774 [1903].

Di-o-aminotriphenylcarbinol nur farblose Salze erzeugten, stellten wir Versuche an, durch Nitrierung des Triphenylmethans ein Tri-o-aminotriphenylcarbinol zu erhalten, die aber resultatlos verliefen.

Durch diesen Mißerfolg nicht abgeschreckt, hat Herr Bassett das leicht zugängliche o-Aminotriphenylcarbinol einer eingehenden Untersuchung unterworfen, die auch wirklich den gewünschten Erfolg erzielt hat.

Wenn auch die Salze des o-Aminotriphenylcarbinols und seiner alkylierten Derivate sämtlich farblos sind, so beobachtet man doch unter gewissen Umständen bei den ersteren eine schnell vorübergehende Blaufärbung und bei der Dimethylverbindung eine mehrere Sekunden dauernde Violettfärbung, die an Intensität nicht hinter der Färbung der Tri-o-anisylverbindung zurücksteht. Es unterliegt daher nach den in der fünften Mitteilung gewonnenen Resultaten keinem Zweifel, daß hier die Bildung einer orthochinoiden Gruppe stattfindet, welche nur, wie das Orthochinon des Benzols, weniger stabil ist als das Parachinon. Weitere Versuche müssen nun zeigen, ob es nicht doch gelingt, z. B. durch Darstellung des Hexamethyltri-o-aminocarbinols, einen beständigen blauen oder violetten Farbstoff der Orthoreihe zu erzeugen.

Die folgende Untersuchung des Herrn Bassett hat daher das für unseren Zweck hochwichtige Resultat ergeben, daß die Färbung der Salze der Trianisyl- und der Monoaminoverbindung nicht nur in der Para-, sondern auch in der Orthoreihe übereinstimmt, wodurch die Annahme, daß die Salze der Anisylgruppe auch einen chinoiden Chromophor enthalten, entgegen unserer früheren Meinung, eine weitere Stütze gewinnt.

Henry Bassett jun.: Über o-Aminotriphenylcarbinol.

o-Aminotriphenylcarbinol.

Eine Lösung von 65 g Anthranilsäuremethylester in dem gleichen Volumen trockenen Äthers wurde allmählich zu einer mit Eis gekühlten Auflösung von Bromphenylmagnesium zugefügt, die auf dem gewöhnlichen Wege aus 31 g Magnesiumspänen, 244 g Brombenzol und 292 g trockenem Äther dargestellt war (die Menge des angewendeten Bromphenylmagnesiums entspricht also ungefähr dem Anderthalbfachen der theoretisch notwendigen Menge). Zur Beendigung der Reaktion erhitzt man die Mischung, aus der sich ein gelber, fester Niederschlag abgesetzt hat, eine Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden, zersetzt das mit Eis gekühlte Produkt durch Zusatz von Essigsäure und entfernt das überschüssige Brombenzol und die flüchtigen Reaktionsprodukte durch Behandlung mit Wasserdampf. Das zurückbleibende feste Carbinol kann durch mehrmalige Kristallisation aus Benzol und schließlich aus Äther gereinigt werden; die Ausbeute an einmal umkristallisierter Substanz betrug 59 g.

0,2428 g Substanz: 0,7366 g CO_2, 0,1358 g H_2O. — 0,2931 g Substanz: 13,6 ccm N (15°, 720 mm).

$C_{19}H_{17}ON$. Ber. C 82,91, H 6,18, N 5,10.
Gef. „ 82,74, „ 6,21, „ 5,16.

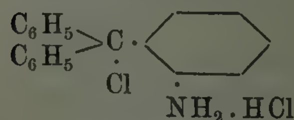
Die reine Verbindung ist vollständig weiß und schmilzt bei 121,5°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Pyridin und kristallisiert aus ersterem Lösungsmittel in Nadeln, schwerer löslich in Äther und Ligroin; aus der ätherischen Lösung erhält man sie in ziemlich großen, zu Krusten vereinigten Tafeln.

Erhitzt man das Carbinol einige Zeit über seinen Schmelzpunkt im Luftbade, so erhält man eine teerige Masse, aus welcher Phenylacridin isoliert werden konnte. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung entsteht acetyliertes o-Aminotriphenylmethan, welches sich durch Behandlung mit Salzsäure in o-Aminotriphenylmethan überführen läßt.

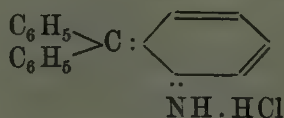
Längeres Kochen mit Salzsäure erzeugt eine gelbe, grün fluoreszierende Lösung, aus welcher sich ein leicht flüchtiges, nicht basisches Öl vom Geruch des Diphenyls abscheidet. Es tritt dabei also vollständige Zersetzung ein; infolgedessen gelang es auch nicht, reines o-Aminotriphenylmethan durch Behandlung des Carbinols mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure darzustellen.

Salze des o-Aminotriphenylcarbinols.

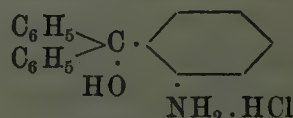
Von den Salzen des o-Aminotriphenylcarbinols konnten nur das salzsaure Carbinol, das diesem entsprechende Pikrat, sowie das salzsaure Carbinolchlorid in reinem Zustande gewonnen werden; dagegen gelang es nicht, Farbsalze zu isolieren. Als beispielsweise das salzsaure Carbinol oder das salzsaure Carbinolchlorid erhitzt wurden, trat weitgehende Zersetzung ein, ohne daß eine charakteristische Färbung aufgetreten wäre. Verfährt man ebenso mit dem pikrinsauren Carbinol, so besteht das Produkt im wesentlichen aus dem pikrinsauren Phenylacridin, es erfolgt also hierbei außer einer Wasserabspaltung gleichzeitig Aboxydation von zwei Wasserstoffatomen. Doch existieren Farbsalze, wenigstens vorübergehend, wie man daran erkennen kann, daß das Chlorhydrat des Carbinolchlorids bei der Berührung mit Wasser eine allerdings rasch wieder verschwindende blaue Farbe zeigt. Man kann zur Erklärung dieser Reaktion annehmen, daß das blaue Salz durch Salzsäureabspaltung aus dem Dichlorid entsteht und durch Wasseraufnahme in das salzsaure Carbinol übergeht:



Chlorhydrat des Carbinolchlorids



blaues Farbsalz



Chlorhydrat des Carbinols.

Salzsaures o-Aminotriphenylcarbinol.

Rohes o-Aminotriphenylcarbinol wurde in verdünnter Salzsäure in der Wärme gelöst und die gelbe Lösung nach der Behandlung mit Tierkohle und Filtration mit ungefähr dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Beim Stehen kristallisiert das Salz in schönen, weißen, prismatischen Nadeln aus, welche im Vakuum über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Nach der Analyse enthält die Verbindung $^1/_2$ Mol. Kristallwasser.

0,2216 g Substanz: 0,5774 g CO_2, 0,1196 g H_2O. — 0,1961 g Substanz: 0,5088 g CO_2, 0,1072 g H_2O. — 0,1812 g Substanz: 0,4694 g CO_2, 0,0964 g H_2O. — 0,2014 g Substanz: 0,5235 g CO_2 (nach Messinger). — 0,2136 g Substanz: 9,0 ccm N (13°, 711,6 mm). — 0,5890 g Substanz: 22,45 ccm 0,085-n-Kalilauge.

$(C_{19}H_{16}ONCl)_2H_2O$ Ber. C 71,14, H 5,93.
$= C_{38}H_{38}O_3N_2Cl_2$. Gef. „ 71,06, 70,76, 70,65, 70,89, „ 6,00, 6,07, 5,91.

Ber. N 4,37, Cl 11,08.
Gef. „ 4,66, „ 11,51.

Das Salz ist löslich in verdünnter Salzsäure oder Alkohol, dagegen unlöslich in konzentrierter Säure. Beim Erhitzen färbt es sich von ungefähr 140° an braun und schmilzt unter Zersetzung um 164° (bei raschem Erhitzen bei 170°).

Bei einer anderen Darstellung wurde ein wasserfreies Salz erhalten, welches sich von dem eben beschriebenen durch seine Kristallform (glänzende, rhombische Blätter) unterschied; doch gelang es nicht, genau die Bedingungen für die Bildung dieser Modifikation aufzufinden.

Daß übrigens hierbei keine tiefergreifende Einwirkung der Salzsäure stattgefunden hatte, geht daraus hervor, daß sich aus dem Salze unverändertes Carbinol zurückgewinnen läßt, sowie daraus, daß man das wasserfreie Salz durch Umkristallisieren aus warmer, verdünnter Salzsäure in das wasserhaltige überführen kann.

0,2358 g Substanz: 0,6309 g CO_2, 0,1250 g H_2O. — 0,2712 g Substanz: 11,00 ccm N (14°, 722 mm). — 0,2701 g Substanz: 9,24 ccm 0,0935-n-Kalilauge.

$C_{19}H_{16}ONCl$. Ber. C 73,19, H 5,78, N 4,49, Cl 11,40.
Gef. „ 72,97, „ 5,89, „ 4,53, „ 11,36.

Salzsaures o-Aminotriphenylcarbinolchlorid.

Leitet man Salzsäuregas in eine Lösung von 1 Tl. Aminocarbinol in 12 Tln. trockenem Äther, so erhält man zuerst einen flockigen, weißen Niederschlag, der nach der Chlorbestimmung aus wasserfreiem, salzsaurem Carbinol besteht (ber. Cl 11,40; gef. Cl 11,33). Bei andauerndem (12stündigem) Einleiten von Chlorwasserstoff, wobei man dafür sorgt, daß der Gasstrom den Niederschlag in fortwährender Bewegung hält, verwandelt sich dieses Salz, indem es in ein grob kristallinisches Pulver übergeht, in das in Äther ebenfalls unlösliche salzsaure Carbinolchlorid. Dieses wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit abfiltriert, mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuum über Natronkalk und Paraffin getrocknet.

0,2360 g Substanz: 0,5912 g CO_2, 0,1116 g H_2O. — 0,3163 g Substanz: 11,5 ccm N (13°, 711 mm). — 0,2095 g Substanz: 0,1856 g AgCl.

$C_{19}H_{17}NCl_2$. Ber. C 69,09, H 5,15, N 4,24, Cl 21,52.
Gef. „ 68,32, „ 5,25, „ 4,02, „ 21,92.

Die Chlorbestimmung wurde nach der Kalkmethode ausgeführt, da die Titration mit Alkali stets einen um mehrere Prozente zu niedrigen Wert ergeben hatte.

Das salzsaure Carbinolchlorid kristallisiert in kurzen, durchsichtigen, rechtwinkeligen Prismen; es ist beim Liegen an der Luft viel beständiger als die entsprechende Verbindung der Parareihe [1]).

Bei der Berührung der festen Substanz mit Wasser tritt, wie schon erwähnt, zuerst eine sehr unbeständige Blaufärbung ein, dann löst sich die Substanz in dem Wasser fast vollständig auf, und aus der Lösung kann man mit Alkali reines o-Aminocarbinol ausfällen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen verhält sich das Dichlorid genau wie das einfache salzsaure Carbinol; beim Behandeln mit trockenem Pyridin erhält man das unten beschriebene dimolekulare Anhydro-o-aminotriphenylcarbinol.

Pikrinsaures o-Aminotriphenylcarbinol.

o-Aminotriphenylcarbinol wurde in heißer, benzolischer Lösung mit einem Überschuß von Pikrinsäure in Benzol versetzt, wobei das Salz bald in hellgelben, rhombischen Platten auskristallisierte. Es ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Benzol und läßt sich aus letzterem Lösungsmittel umkristallisieren; beim Erhitzen schmilzt es bei 122,5 bis 123,5° unter Zersetzung. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf eine Verbindung mit $^1/_2$ Mol. Kristallbenzol stimmen; letzteres kann auch durch längeres Verweilen im Vakuum nicht entfernt werden.

0,2130 g Substanz: 0,4851 g CO_2, 0,0830 g H_2O. — 0,2207 g Substanz: 20,3 ccm N (17,6°, 720 mm).

$(C_{19}H_{17}ON)(C_6H_3O_7N_3)(^1/_2\,C_6H_6)$ Ber. C 61,88, H 4,24, N 10,31.
$= C_{28}H_{23}O_8N_4$. Gef. „ 62,11, „ 4,33, „ 10,07.

Als das Salz zur Bestimmung des Kristallbenzols im Wasserstoffstrom auf 100° erwärmt wurde, bis Gewichtskonstanz eintrat, erfolgte eine tiefergehende Zersetzung, indem außer dem Benzol auch Wasser austrat; das Produkt stellte eine braungrüne, gesinterte Masse dar, welche in der Hauptsache aus dem weiter unten beschriebenen pikrinsauren Phenylacridin bestand.

Anhydroverbindung des o-Aminotriphenylcarbinols.

Die sauerstofffreien Salze des o-Aminotriphenylcarbinols gehen beim Behandeln mit trockenem Pyridin in ein weißes, gut kristallisiertes Anhydrid über, genau wie dies in der vierten Mitteilung für die entsprechenden Verbindungen der Parareihe beschrieben wurde, jedoch erfolgt die Reaktion nicht so leicht, und die Ausbeute an reiner Anhydroverbindung beträgt infolge Bildung teeriger Nebenprodukte nur etwa 30 Proz. der theoretischen Menge.

---

[1]) Ber. 37, 601 [1904].

1 Tl. des Dichlorides wurde mit $2^1/_2$ Tln. trockenem Pyridin 10 Minuten lang gekocht. Aus der rötlichbraunen Lösung kamen alsbald chlorfreie Kristalle heraus, die sich in der Kälte noch vermehrten. Die abgesaugte und mit wenig Pyridin gewaschene Verbindung wurde zur Analyse nochmals aus Pyridin kristallisiert und bei 110° im Wasserstoffstrom getrocknet, wobei sie keinen Gewichtsverlust erlitt.

0,1852 g Substanz: 0,5968 g CO_2, 0,0961 g H_2O. — 0,2034 g Substanz: 10,8 ccm N (22,5°, 723 mm).

$C_{19}H_{15}N$. Ber. C 88,72, H 5,84, N 5,45.
Gef. „ 87,89, „ 5,77, „ 5,70.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode in Pyridinlösung ergab Zahlen, welche zeigen, daß hier das dimolekulare Polymere des Anhydrides $C_{19}H_{15}N$ vorliegt.

13,78 g Pyridin (Konstante 26,7). — 0,2062 g Substanz: c 0,076°. — 0,3809 g Substanz: c 0,166°.

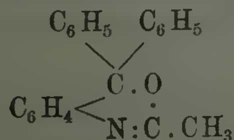
$(C_{19}H_{15}N)_2$. Ber. M 514. Gef. M 525,7, 444,6.

Die Substanz, welche also ein vollkommenes Analogon des Anhydro-p-aminotriphenylcarbinols [1]) ist, bildet ein weißes, aus zugespitzten Prismen bestehendes Kristallpulver. Sie ist fast unlöslich in den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln, leichter löslich in heißem Pyridin und schmilzt um 250° unter Zersetzung.

Bei längerem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure löst sich die Anhydroverbindung auf, und Natronlauge fällt aus der Lösung reines o-Aminocarbinol. Übergießt man die Verbindung mit etwas Eisessig und gibt dann einen Tropfen Eisessig-Bromwasserstoff hinzu, so löst sie sich mit hellgrüner Farbe auf, indem sich offenbar das dem oben beschriebenen Dichlorid entsprechende Dibromid bildet, dem eine Spur Farbsalz beigemischt ist. Gibt man nun zu dieser Lösung einen Tropfen Wasser, so tritt eine rasch wieder verschwindende, intensiv blaue Farbe auf, wobei sich das Dibromid über das Farbsalz in das bromwasserstoffsaure Carbinol verwandelt. Das Anhydrid entspricht also auch in chemischer Hinsicht ganz der Paraverbindung.

Anhydro-acetyl-o-aminotriphenylcarbinol.

Acetyliert man das o-Aminotriphenylcarbinol mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat und fällt dann mit Wasser, so erhält man eine Verbindung, die 1 Mol. Wasser weniger enthält, als der Monoacetylverbindung entsprechen würde, und die offenbar analog dem Anhydrid des Acetyl-o-aminomalachitgrüns [2]) konstituiert ist:



[1]) Ber. 37, 603 [1904]. — [2]) Ber. 36, 2777, 2784 [1903].

Die Substanz läßt sich durch Kristallisation aus wässerigem Alkohol in fast farblosen, ziemlich großen, prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 134,5 bis 137° erhalten; sie ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0,1780 g Substanz: 0,5475 g CO_2, 0,0905 g H_2O.

$C_{21}H_{17}ON$.	Ber.	C 84,28,	H 5,69.
	Gef.	„ 83,89,	„ 5,65.

Durch Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub wird die Verbindung leicht in das acetylierte Aminotriphenylmethan übergeführt.

Acetyl-o-aminotriphenylcarbinol.

Die eben beschriebene Anhydroverbindung nimmt bei der Einwirkung verdünnter Säuren 1 Mol. Wasser auf und geht dabei in das Acetylaminocarbinol über. Man versetzt die siedend heiße Eisessiglösung des Anhydrids mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Abkühlen kommt die Verbindung in tafelförmigen Prismen heraus, die bei 192° unter starker Dampfentwickelung schmelzen. (Bei langsamer Erhitzung beobachtet man einen niedrigeren Schmelzpunkt.) Dieselbe Substanz entsteht auch bei der Behandlung des Anhydrids mit wässerig-methylalkoholischer Salzsäure, sowie bei der Acetylierung des Aminocarbinols mit Essigsäureanhydrid ohne Zusatz von Natriumacetat.

I. 0,1420 g Substanz: 0,4140 g CO_2, 0,0790 g H_2O. — II. 0,1010 g Substanz: 0,2936 g CO_2, 0,0557 g H_2O.

$C_{21}H_{19}O_2N$.	Ber.	C 79,49,	H 5,99.
	Gef.	„ 79,51, 79,28,	„ 6,17, 6,13.

I. Verbindung aus dem Anhydrid mit wässerigem Eisessig. II. Verbindung aus dem Anhydrid mit wässerig-methylalkoholischer Salzsäure.

o-Aminotriphenylmethan.

Diese Verbindung glaubten schon O. Fischer und Fränkel[1]) in dem von O. Fischer und Roser[2]) entdeckten Kondensationsprodukt von Benzhydrol mit Anilin in Händen zu haben. Späterhin haben O. und G. Fischer[3]) diesen Irrtum berichtigt und die Identität des Aminotriphenylmethans aus Benzhydrol mit dem von Baeyer und Löhr[4]) aus p-Nitrotriphenylmethan erhaltenen Präparate nachgewiesen. Aus der unten folgenden Zusammenstellung der Eigenschaften und Derivate des o- und p-Aminotriphenylmethans geht die Zugehörigkeit der Base aus Benzhydrol zur Parareihe und ihre Verschiedenheit von o-Aminotriphenylmethan von neuem unzweideutig hervor[5]).

---

[1]) Lieb. Ann. **241**, 362 [1887]. — [2]) Lieb. Ann. **206**, 155 [1881]. — [3]) Ber. **24**, 727 [1891]. — [4]) Ber. **23**, 1623 [1890]. — [5]) In Beilsteins Handbuch (Bd. II, S. 641) ist bei p-Aminotriphenylmethan das Fragezeichen zu streichen und das Citat von O. und G. Fischer (Ber. **24**, 728 [1891]) zuzufügen.

Reduziert man das o-Aminotriphenylcarbinol mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub, so hält es sehr schwer, zu einem reinen Produkt zu gelangen, denn einerseits ist das Carbinol unter diesen Bedingungen recht schwierig reduzierbar, und andererseits wird dasselbe bei anhaltender Behandlung mit Salzsäure in anderer Richtung zersetzt. Die auf diesem Wege dargestellten Präparate bestanden nach ihren Eigenschaften und nach der Analyse stets aus Gemischen des Methans mit dem Carbinol. Viel leichter erfolgt die Reduktion bei Anwendung von Eisessig und Zinkstaub als Reduktionsmittel; doch gelangt man nach dieser Methode, selbst wenn man den Eisessig mit Wasser verdünnt, zu dem acetylierten o-Aminotriphenylmethan, das durch Behandlung mit Säuren entacetyliert werden kann.

5 g o-Aminotriphenylcarbinol wurden in 90 g Eisessig gelöst, 60 ccm Wasser zugesetzt und zu der auf dem Wasserbade erhitzten Lösung so lange Zinkstaub in kleinen Portionen zugegeben, bis die anfangs schwach gelbe Farbe vollständig verschwunden war. Das durch Wasser ausgefällte Acetylaminotriphenylmethan wird durch Umkristallisieren aus Essigester gereinigt und hierauf mit der 40fachen Menge eines Gemisches gleicher Volumina Alkohol und konzentrierter Salzsäure 5 Stunden lang gekocht. Aus der gelben Lösung kristallisiert nach dem Zusatz des halben Volumens Wasser und Abdestillieren des Alkohols das schwer lösliche salzsaure Salz des o-Aminotriphenylmethans in Prismen heraus. Zur Entfernung etwa noch vorhandener Acetylverbindung kocht man dasselbe nach dem Trocknen mehrmals mit Essigester aus, löst es hierauf in Alkohol, setzt Natronlauge und Wasser hinzu und verjagt den Alkohol. Dabei kam die Base als Kristallpulver heraus, das nach entsprechender Behandlung aus Äther kristallisiert wurde.

0,1823 g Substanz: 0,5879 g CO_2, 0,1093 g H_2O.

$C_{19}H_{17}N$.	Ber.	C 88,03,	H 6,56.
	Gef.	„ 87,95,	„ 6,66.

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Äther und kristallisiert daraus in Tafeln vom Schmelzpunkt 128 bis 130°. Aus heißer Benzollösung erhält man glänzende, oktaederähnliche Kristalle, welche in frischem Zustande im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen bei 94 bis 95° schmelzen und 1 Mol. Kristallbenzol enthalten, das sie im Vakuum oder beim Liegen an der Luft mit größter Leichtigkeit verlieren (ber. C_6H_6 23,15; gef. C_6H_6 24,35). Die Salze des o-Aminotriphenylmethans mit den gewöhnlichen Säuren sind in kaltem Wasser schwer löslich; sie wurden durch Lösen der Base in Alkohol, Zusatz von verdünnter Säure und Abdampfen des Alkohols bis zur Trübung dargestellt. Ihre Eigenschaften sind aus der unten stehenden Tabelle ersichtlich. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid liefert das Aminotriphenylmethan wieder die Acetylverbindung, woraus es dargestellt wurde, zurück.

Acetyl-o-aminotriphenylmethan.

Diese Verbindung, deren Darstellung schon beschrieben wurde, kristallisiert aus heißem Essigester in dicken, glänzenden, farblosen

Prismen; sie ist ziemlich schwer löslich in Äther und kaltem Essigester, leichter in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig und schmilzt bei 154 bis 155⁰.

0,1782 g Substanz: 0,5446 g CO_2, 0,1020 g H_2O.

$C_{21}H_{19}ON$. Ber. C 83,72, H 6,31.
Gef. „ 83,35, „ 6,36.

	p-Amino-triphenylmethan	o-Amino-triphenylmethan
Schmelzpunkt	83 bis 84⁰	128 bis 130⁰
Schmelzpunkt der Benzolverbindung	83 „ 84⁰	94 „ 95⁰
Schmelzpunkt der Acetylverbindung	166 bis 167⁰ [1])	154 „ 155⁰
Chlorhydrat	große Blätter	flächenreiche Prismen
Sulfat	rhombische Blätter	Nadeln
Oxalat	Täfelchen	Täfelchen
Nitrat	unregelmäßige Blätter	haarfeine Nadeln

meso-Phenylacridin.

Oben wurde schon angegeben, daß das o-Aminotriphenylcarbinol beim längeren Erhitzen auf seine Schmelztemperatur im Luftbade zum Teil in Phenylacridin übergeht. Besonders leicht erfolgt dieser Übergang beim Erwärmen des pikrinsauren Salzes. Als das Pikrat des o-Aminotriphenylcarbinols im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz auf 100⁰ erwärmt wurde, verwandelte es sich in eine gesinterte Masse, welche durch Umkristallisieren aus Benzol in braungelbe Tafeln überging, deren Analyse nach dem Trocknen im Vakuum Zahlen ergab, welche ungefähr auf eine Verbindung von Phenylacridinpikrat mit $^1/_2$ Mol. Kristallbenzol stimmten.

0,2181 g Substanz: 0,5188 g CO_2, 0,0765 g H_2O.

$(C_{19}H_{13}N)(C_6H_3O_7N_3)(^1/_2\,C_6H_6)$ Ber. C 64,25, H 3,63.
$= C_{28}H_{19}O_7N_4$. Gef. „ 64,87, „ 3,90.

Um aus diesem Pikrat die Base darzustellen, haben wir dasselbe in Pyridin gelöst, mit Wasser ausgespritzt und die herauskommenden Kristalle nochmals aus verdünntem Pyridin kristallisiert.

Das zur Analyse verwendete Präparat war im Vakuum getrocknet.

---

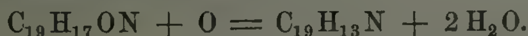
[1]) In der vierten Mitteilung (Ber. 37, 599 [1904]) haben wir irrtümlicherweise angegeben, daß O. und G. Fischer (l. c.) den Schmelzpunkt des Acetyl-p-aminotriphenylmethans zu 176⁰ angeben, während wir seitdem darauf aufmerksam wurden, daß diese Angabe sich auf das Acetylaminocarbinol bezieht. Derselbe Fehler findet sich in Beilsteins Handbuch und in Richters Lexikon.

0,1945 g Substanz: 0,6340 g CO_2, 0,0895 g H_2O.

$C_{19}H_{13}N$. Ber. C 89,41, H 5,10.
Gef. „ 88,90, „ 5,11.

Die Verbindung kristallisiert aus verdünntem Pyridin in hellbräunlichen Blättchen, aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 181 bis 183°. Zur sicheren Identifizierung derselben mit Phenylacridin wurde dieses nach Bernthsens Vorschrift [1]) aus Benzoesäure und Diphenylamin dargestellt. Der Schmelzpunkt dieses Präparates sowie derjenige der Mischung beider lag bei 182 bis 183° (Bernthsen gibt 180 bis 181° an). Außerdem ergab die direkte Vergleichung der Pikrate und der Chlorhydrate vollkommene Übereinstimmung der beiden Basen.

Bei der Umwandlung des o-Aminotriphenylcarbinols erfolgt also außer Abspaltung von Wasser zugleich eine Oxydation, was leicht erklärlich ist, da das der Theorie nach zuerst sich bildende Phenylhydroacridin nach Bernthsens Beschreibung sehr leicht durch Oxydation in Phenylacridin übergeht:



$$C_{19}H_{17}ON + O = C_{19}H_{13}N + 2\,H_2O.$$

o-Phenylamino-triphenylcarbinol.

Da in der Parareihe die phenylierten Aminocarbinole sehr beständige, monomolekulare, gut kristallisierende, gefärbte Anhydride (Chinonimine) gaben, während aus dem nicht alkylierten p-Aminocarbinol auch nur ein farbloses, dimolekulares Anhydrid erhalten werden konnte, lag der Versuch nahe, auch in der Orthoreihe durch Anwendung des phenylierten Aminocarbinols ein gefärbtes Derivat des o-Chinonimins darzustellen. Diese Hoffnung ging aber nicht in Erfüllung; das o-Phenylaminocarbinol wird bei der Einwirkung wasserabspaltender Mittel äußerst leicht in anderer Richtung verändert, indem sich eine weiße, monomolekulare Verbindung bildet, die aller Wahrscheinlichkeit nach diphenyliertes Hydroacridin ist.

Das zu den folgenden Versuchen nötige o-Phenylaminotriphenylcarbinol wurde nach der Grignardschen Methode aus Bromphenylmagnesium und Phenylanthranilsäuremethylester dargestellt, welcher aus der von Graebe und Lagodzinski [2]) beschriebenen Phenylanthranilsäure durch Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäuregas in einer Ausbeute von 60 Proz. der Theorie erhalten wird.

Phenylanthranilsäuremethylester.

Der Ester bildet ein geruchloses, fast farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl, das bei 216,5 bis 217,5° unter 18,5 mm Druck unzersetzt siedet.

---

[1]) Lieb. Ann. 224, 13 [1884]. — [2]) Lieb. Ann. 276, 43 [1893].

0,2516 g Substanz: 0,6836 g CO_2, 0,1324 g H_2O. — 0,3798 g Substanz: 21,44 ccm N (14,7°, 715 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 74,01, H 5,72, N 6,17.
Gef. „ 74,10, „ 5,85, „ 6,22.

o-Phenylamino-triphenylcarbinol.

Zu einer auf dem gebräuchlichen Wege aus 6,6 g Magnesiumspänen, 51 g Brombenzol und 80 g trockenem Äther erhaltenen siedenden Lösung von Bromphenylmagnesium setzt man allmählich 16 g (die Hälfte der berechneten Menge) Phenylanthranilsäureester, wobei sich ein gelblicher Niederschlag abscheidet. Nachdem die Reaktion durch zweistündiges Sieden auf dem Wasserbade zu Ende geführt ist, kühlt man ab, zersetzt die Magnesiumverbindung durch Zusatz von Wasser und der nötigen Menge Essigsäure und behandelt mit Wasserdampf. Das in amorphem Zustande zurückgebliebene Carbinol kann durch Behandlung mit Benzol leicht in Kristalle verwandelt werden und wird schließlich durch Umkristallisieren aus Ligroin vollständig gereinigt. Zur Analyse wurde es im Vakuum getrocknet.

0,2010 g Substanz: 0,6287 g CO_2, 0,1106 g H_2O. — 0,2628 g Substanz: 9,5 ccm N (13,7°, 711 mm).

$C_{25}H_{21}ON$. Ber. C 85,47, H 5,98, N 3,99.
Gef. „ 85,31, „ 6,11, „ 3,98.

Die Verbindung kristallisiert in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 127,5 bis 128,5°; sie ist leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, wenig löslich in Ligroin.

Das o-Phenylaminotriphenylcarbinol scheint absolut keine basischen Eigenschaften zu besitzen; es gelang nicht, Salze der Base darzustellen, da sie selbst unter der Einwirkung sehr schwacher Säuren (beispielsweise Pikrinsäure) Wasser abspaltet und in die sauerstofffreie, als Diphenylhydroacridin angesprochene Verbindung übergeht.

Anhydrid des o-Phenylamino-triphenylcarbinols (meso-Diphenylhydroacridin).

Es wurde schon angegeben, daß das Phenylaminotriphenylcarbinol bei der Behandlung mit Säuren sehr leicht eine Anhydroverbindung gibt. Diese Umwandlung erfolgt schon beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Carbinols oder beim Stehenlassen einer mit Pikrinsäure versetzten Benzollösung in der Kälte (fast augenblicklich in der Wärme). Am besten stellt man die Anhydroverbindung durch Behandlung des Carbinols mit alkoholischer Salzsäure dar. Man löst zu diesem Zweck die Substanz in wenig heißem Holzgeist und setzt einen Tropfen konzentrierter wässeriger Salzsäure hinzu. Das Anhydrid scheidet sich augenblicklich als weißes, kristallinisches Pulver (kleine rechtwinkelige Prismen) ab, das nach dem Trocknen im Vakuum analysiert wurde.

0,1803 g Substanz: 0,5913 g CO_2, 0,0939 g H_2O. — 0,2022 g Substanz: 7,8 ccm N (14°, 720 mm).

$C_{25}H_{19}N$. Ber. C 90,09, H 5,71, N 4,20.
Gef. „ 89,44, „ 5,79, „ 4,30.

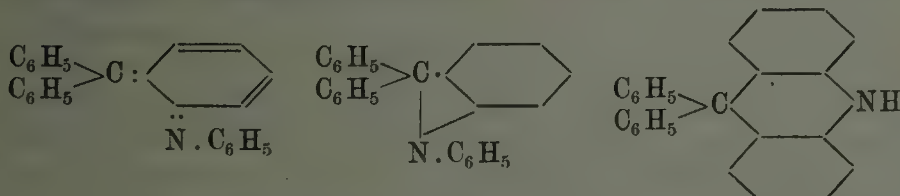
Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode in Benzol (die Konstante wurde mittelst Naphtalin zu 53,22 bestimmt) ergab für die einfache Formel $C_{25}H_{19}N$ stimmende Zahlen.

17,01 g Benzol. — 0,1803 g Substanz: c 0,170°. — 0,3442 g Substanz: c 0,310°.

$C_{25}H_{19}N$. Ber. M 333. Gef. M 331,8, 347,4.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 243,5 bis 244,5°. Sie ist in den gewöhnlichen Solventien, auch in Eisessig, wenig löslich, leicht in Pyridin, und hat keine basischen Eigenschaften.

Was die Konstitution der Substanz betrifft, so konnten folgende drei Formeln in Betracht kommen:



Von diesen drei Formeln enthält nur die dritte ein durch Säurereste leicht ersetzbares Wasserstoffatom. Da nun die Substanz in eine Acetylverbindung überführbar ist, fallen Formel 1 und 2 außer Betracht, und die dritte ist mit großer Wahrscheinlichkeit der richtige Ausdruck für die Konstitution derselben.

Acetyl-meso-diphenylhydroacridin.

1 Tl. Diphenylhydroacridin wurde mit 6 Tln. Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 Tl. trockenem Natriumacetat 2 Stunden lang gekocht, das Reaktionsprodukt durch Wasser ausgefällt und aus Essigester kristallisiert. Die im Vakuum getrocknete Substanz wurde analysiert.

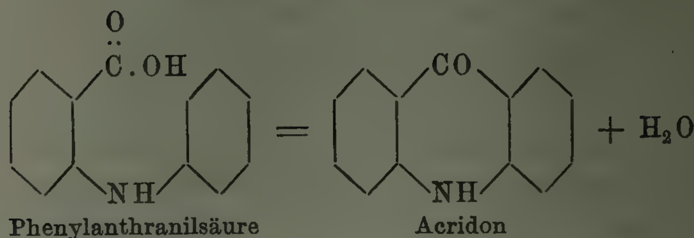
0,2070 g Substanz: 0,6525 g CO_2, 0,1035 g H_2O.

$C_{27}H_{21}ON$. Ber. C 86,40, H 5,60.
Gef. „ 85,97, „ 5,56.

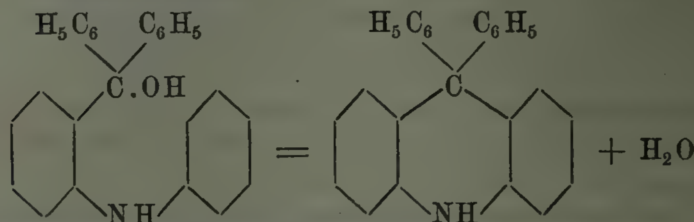
Die Acetylverbindung schmilzt bei 216,5 bis 218,5°; sie ist ziemlich löslich in Essigester, Alkohol, Essigsäureanhydrid und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin; bei der Verseifung mit alkoholischer Salzsäure wird Diphenylhydroacridin zurückgebildet.

Die Bildung des meso-Diphenylhydroacridins aus dem o-Phenylaminotriphenylcarbinol ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß der Vorgang durchaus analog der Umwandlung von Phenylanthranilsäure in Acridon erfolgt [1]).

[1]) Graebe und Lagodzinski, l. c.



Phenylanthranilsäure Acridon



o-Phenylamino-triphenylcarbinol meso-Diphenylhydroacridin

Leider gelang es nicht, Diphenylhydroacridin auf anderem Wege darzustellen, um es mit der obigen Verbindung zu vergleichen, da bei den Versuchen, Diphenylamin mit Benzophenon oder Benzophenonchlorid zu kondensieren, sich rote Substanzen bildeten, die offenbar der Parareihe angehören und die bei längerer Dauer der Einwirkung tiefgreifend verändert wurden.

o-Dimethylamino-triphenylcarbinol.

Diese Verbindung kann nach dem mehrfach besprochenen Verfahren durch Behandlung des von Willstätter und Kahn[1]) beschriebenen Dimethylanthranilsäuremethylesters mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge Bromphenylmagnesium erhalten werden. Das nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Ausdampfen des Reaktionsgemisches in kristallinischem Zustande zurückbleibende Carbinol wird durch Kristallisation aus heißem Ligroin gereinigt und zur Analyse im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 85 Proz. der theoretischen Menge.

0,1833 g Substanz: 0,5574 g CO_2, 0,1155 g H_2O.

$C_{21}H_{21}ON$. Ber. C 83,17, H 6,93.
Gef. „ 82,94, „ 7,00.

Die Verbindung kristallisiert aus Ligroin oder Alkohol in schönen, farblosen, kurzen, tafelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 156 bis 160°. Sie ist leicht löslich in Benzol und Pyridin, schwierig in Äther und Ligroin und mäßig löslich in Alkohol.

Salze des o-Dimethylamino-triphenylcarbinols.

Von den Salzen des Dimethylaminotriphenylcarbinols konnten nur die Salze des unveränderten Carbinols in kristallisierter Form erhalten werden, während das salzsaure Carbinolchlorid einen Sirup darstellt,

[1]) Ber. 37, 408 [1904].

und die Farbsalze ihrer Unbeständigkeit wegen, wenn sie auch etwas haltbarer sind als in der nichtmethylierten Gruppe, nur in Lösung beobachtet werden konnten. Die Farberscheinungen sind ähnlich wie bei dem Aminocarbinol, doch ist die Farbe nicht blau, sondern intensiv blauviolett.

Diese Färbung tritt z. B. auf, wenn man das unten beschriebene, frische, sirupöse Dichlorid mit Wasser übergießt, oder noch besser, wenn eine Lösung des Carbinols in konzentriertem Eisessig-Bromwasserstoff — welche das Dibromid enthält — in viel Wasser oder Alkohol gegossen wird. Die Flüssigkeit färbt sich dann im ersten Moment undurchsichtig blauviolett, verblaßt rasch, ist aber erst in 5 bis 10 Sekunden farblos geworden. Durch Zusatz von Natronlauge gewinnt man aus dieser farblosen Lösung, welche bromwasserstoffsaures Carbinol enthält, das reine Carbinol zurück.

Salzsaures o-Dimethylamino-triphenylcarbinol.

Man löst das Carbinol in der nötigen Menge warmer, verdünnter Salzsäure und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein, bis beim Erkalten das Salz auskristallisiert. Man erhält es so in großen, farblosen Prismen, die zwischen 149 bis 157° unter Dampfentwickelung schmelzen und 1 Mol. Kristallwasser enthalten, welches etwas oberhalb 100° entweicht. Die zur Analyse verwendete Substanz war im Vakuum getrocknet worden.

0,1981 g Substanz: 0,5148 g CO_2, 0,1200 g H_2O. — 0,3000 g Substanz: 8,25 ccm 0,104-n-Kalilauge.

$C_{21}H_{22}ONCl.H_2O$. Ber. C 70,49, H 6,71, Cl 9,93.
Gef. „ 70,87, „ 6,73, „ 10,15.

Beim Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100 bis 120° bis zur Gewichtskonstanz erlitt das Salz einen Gewichtsverlust von 5,31 Proz. (ber. für 1 Mol. Wasser 5,03 Proz.). Die wasserfreie Verbindung war infolge geringer Zersetzung schwach gelb gefärbt. Sie schmolz bei 187° unter Zersetzung und gab bei der Analyse annähernd stimmende Zahlen.

0,1918 g Substanz: 0,5256 g CO_2, 0,1150 g H_2O. — 0,2605 g Substanz: 7,25 ccm 0,104-n-Kalilauge.

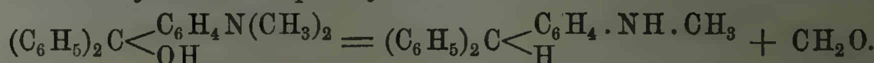
$C_{21}H_{22}ONCl$. Ber. C 74,23, H 6,48, Cl 10,46.
Gef. „ 74,74, „ 6,66, „ 10,28.

Sowohl das wasserhaltige als das getrocknete Salz geben mit Alkalien das reine Carbinol zurück.

Salzsaures o-Dimethylamino-triphenylcarbinolchlorid.

Übergießt man das Dimethylaminotriphenylcarbinol mit 30 Tln. trockenem Äther und leitet Salzsäuregas ein, so zerfließt das Carbinol zuerst zu einem Öl, das bald zu farblosen Prismen erstarrt. Diese Kristalle, welche aus dem salzsauren Carbinol bestehen dürften, lösen sich bei mehrstündigem Durchleiten von Chlorwasserstoff wieder vollständig auf. Die Ätherlösung enthält jetzt das salzsaure Carbinolchlorid, das beim Verdunsten im Vakuum als Sirup zurückbleibt und

in Berührung mit Wasser die schon beschriebene Farbreaktion zeigt. Überläßt man dagegen die ätherisch-salzsaure Lösung in einem Kolben längere Zeit sich selbst, ohne daß man für Abschluß der Feuchtigkeit sorgt, so verliert sie allmählich die Fähigkeit, mit Wasser die violette Farberscheinung zu geben. Gleichzeitig scheidet sich am Boden des Gefäßes ein neues salzsaures Salz ab, während die Flüssigkeit den Geruch nach Formaldehyd annimmt, wie man leicht erkennen kann, wenn man etwas von der ätherischen Lösung eindampft. Es bildet sich hier nach folgender Gleichung quantitativ das unten beschriebene Monomethylaminotriphenylmethan:



$$(C_6H_5)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4N(CH_3)_2}{OH} = (C_6H_5)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4 . NH . CH_3}{H} + CH_2O.$$

Pikrinsaures o-Dimethylamino-triphenylcarbinol.

Dieses Salz erhält man durch Behandlung einer heißen, alkoholischen oder benzolischen Lösung des Carbinols mit Pikrinsäurelösung in schwer löslichen, gelben, rhombischen Täfelchen. Wendet man bei der Darstellung Benzol an, so gibt die Substanz bei der Analyse Zahlen, die annähernd auf eine Verbindung mit $^1/_2$ Mol. Kristallbenzol stimmen; bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel dagegen wurden die für das pikrinsaure Carbinol berechneten Zahlen gefunden (die Substanz war auf dem Wasserbade getrocknet worden).

0,2232 g Substanz: 0,4970 g CO_2, 0,0932 g H_2O.

$(C_{21}H_{21}ON)(C_6H_3O_7N_3)$ Ber. C 60,90, H 4,51.
$= C_{27}H_{24}O_8N_4$. Gef. „ 60,73, „ 4,64.

Das Pikrat eignet sich vorzüglich zur Darstellung von ganz reinem Carbinol.

o-Methylamino-triphenylmethan.

Das o-Dimethylaminotriphenylcarbinol erleidet unter der Einwirkung starker Salzsäure eine eigentümliche Zersetzung, indem unter Austritt von Formaldehyd sich eine Base bildet, deren Untersuchung es höchst wahrscheinlich machte, daß hier das monomethylierte o-Aminotriphenylmethan vorliegt.

Man erhält das salzsaure Salz dieser Base leicht in Kristallen, wenn man eine alkoholische Lösung des Dimethylaminocarbinols mit dem gleichen Volumen ungefähr 20proz. Salzsäure versetzt und den Alkohol abdampft.

Besser eignet sich für die Darstellung in größerem Maßstabe die Behandlung mit ätherischer Salzsäure nach der schon auseinandergesetzten Methode. Die aus der Ätherlösung abgeschiedenen, großen, weißen, kurzen Prismen des salzsauren Salzes sind, wie die Analyse ergab, rein; sie können durch Lösen in alkoholisch-wässeriger Salzsäure und Verdampfen des Alkohols umkristallisiert werden.

Aus dem Salze erhält man die zugehörige Base durch kurzes Kochen mit verdünnter, alkoholischer Natronlauge und Ausfällen mit Wasser.

Das ausgeschiedene Kristallpulver kann nach dem Trocknen aus wenig Benzol umkristallisiert werden. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0,1907 g Substanz: 0,6148 g CO_2, 0,1210 g H_2O. — 0,2517 g Substanz: 12,8 ccm N (24,5°, 719,4 mm).

$C_{20}H_{19}N$. Ber. C 87,91, H 6,96, N 5,13.
Gef. „ 87,93, „ 7,05, „ 5,37.

Auch die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode gab für das Methylaminotriphenylmethan stimmende Zahlen.

18,24 g Benzol (Konstante 53,22). — 0,2113 g Substanz: c 0,235°. — 0,3961 g Substanz: c 0,430°.

$C_{20}H_{19}N$. Ber. M 273. Gef. M 262,4, 268,8.

Die Base kristallisiert aus Benzol in rhomboederähnlichen Kristallen, welche bei 130 bis 132° schmelzen und zum Unterschied von dem aus Benzol kristallisierten o-Aminotriphenylmethan frei von Kristallbenzol sind. Sie löst sich leicht in Benzol, schwer in Alkohol und Äther und ist beim Erhitzen kleiner Mengen im Reagensrohr ohne Zersetzung flüchtig.

Die sekundäre Natur der Base geht aus ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure hervor, womit sie augenblicklich Nitrosamin liefert, sowie aus der Bildung einer Acetylverbindung beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid. Letztere kristallisiert aus Essigester in schönen, tafelförmigen, in Äther schwer löslichen Prismen vom Schmelzpunkt 147,5 bis 148,5°.

Eine Methylbestimmung nach der Methode von Herzig und Meyer[1]) ergab einen etwas zu niedrigen Wert, wahrscheinlich weil die Zersetzungstemperatur des jodwasserstoffsauren Salzes (circa 290°) für die quantitative Bestimmung zu hoch liegt. Immerhin hat der Nachweis von Methyl am Stickstoff qualitativen Wert.

Auffällig ist die außerordentliche Ähnlichkeit des Methylaminotriphenylmethans mit der nicht methylierten Substanz, eine Ähnlichkeit, die sich auf alle Derivate erstreckt. Doch lassen sich die beiden Verbindungen mit Hilfe der angeführten Reaktionen, sowie durch die Schmelzpunktsbestimmung des Gemisches beider Basen scharf unterscheiden. Die bezüglichen Daten sind am Schlusse tabellarisch zusammengestellt.

Salzsaures o-Methylamino-triphenylmethan.

Dieses Salz, dessen Darstellung schon angegeben wurde, bildet Prismen, welche bei circa 190° zu erweichen beginnen und oberhalb 210° unter Zersetzung schmelzen.

0,1887 g Substanz: 0,5358 g CO_2, 0,1118 g H_2O. — 0,1986 g Substanz: 0,5640 g CO_2, 0,1185 g H_2O. — 0,1679 g Substanz: 0,4760 g CO_2, 0,0996 g H_2O. — 0,2996 g Substanz: 9,25 ccm 0,104-n-Kalilauge.

$C_{20}H_{20}NCl$. Ber. C 77,54, H 6,46, Cl 11,47.
Gef. „ 77,44, 77,45, 77,32, „ 6,58, 6,63, 6,59, „ 11,40.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 15, 613 [1895].

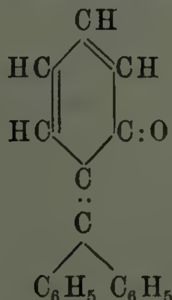
	o-Aminotriphenylmethan	o-Methylaminotriphenylmethan
Schmelzpunkt benzolfrei . .	128 bis 130°	130 bis 132°
Schmelzpunkt des Gemisches	circa 115°	
Schmelzpunkt der Benzolverbindung	94 bis 95°	gibt keine Benzolverbindung
Verhalten gegen HNO_2 . .	keine Fällung	Nitrosamin
Schmelzpunkt der Acetylverbindung	154 bis 155°	147,5 bis 148,5°
Schmelzpunkt des Gemisches	circa 125°	
Chlorhydrat	flächenreiche Prismen	kurze Prismen
Sulfat	Nadeln	Nadeln
Oxalat	Täfelchen	rhombische Täfelchen
Nitrat	haarfeine Nadeln	büschelförmig verwachsene Nädelchen

Zusammenfassung der Resultate.

Man kann die Reaktionen des o-Aminotriphenylcarbinols in zwei Klassen zerlegen, nämlich in solche, welche mit denen der p-Verbindung übereinstimmen, und in solche, die der Orthostellung der Aminogruppe zuzuschreiben sind.

I. Gemeinsame Reaktionen.

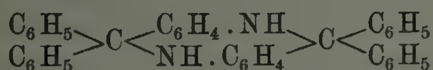
In diese Klasse gehört die Salzbildung. Baeyer und Villiger haben in der vierten Mitteilung [1]) gezeigt, daß von den vier möglichen Verbindungen des p-Aminotriphenylcarbinols mit Salzsäure nur drei nachweisbar sind, nämlich das salzsaure Carbinol, das salzsaure Carbinolchlorid und das Fuchsonimoniumchlorid. Das mit dem letzteren isomere Carbinolchlorid, welches der Rosenstiehlschen Fuchsinformel entspricht, und das, nach den Erfahrungen in der Anisylgruppe, farblos sein dürfte, konnte nicht nachgewiesen werden. Dasselbe Resultat wurde in der Orthoreihe erhalten; das salzsaure Carbinol und das salzsaure Carbinolchlorid sind beständige Verbindungen, und zwar beständiger als in der Parareihe, das Farbsalz dagegen, welches man als o-Fuchsonimoniumchlorid bezeichnen kann, wenn man die Verbindung



[1]) Ber. 37, 600 [1904].

o-Fuchson nennt, ist sehr viel unbeständiger und unterscheidet sich durch seine blaue Farbe von dem orangeroten Farbsalz der Parareihe. Diese Unbeständigkeit des Farbsalzes ist der Grund dafür, daß das salzsaure Salz des o-Aminotriphenylcarbinols vollständig farblos ist, wodurch der Beweis erbracht wird, daß Baeyer und Villiger mit Recht angenommen haben, daß auch das salzsaure p-Aminotriphenylcarbinol eigentlich farblos ist, und daß es seine orange Farbe nur einem Gehalt an Fuchsonimoniumchlorid verdankt.

Eine zweite, mit dem Verhalten der Parareihe übereinstimmende Reaktion ist die Bildung eines bimolekularen Carbinolanhydrids. Dasselbe dürfte daher dieselbe, nur in die Orthoreihe übertragene Formel besitzen, wie die von Baeyer und Villiger in der fünften Mitteilung vorgeschlagene:



II. Reaktionen, die der Orthostellung der Aminogruppe ihren Ursprung verdanken.

1. Oxazolringbildung aus Acetyl-o-aminotriphenylcarbinol.
2. Acridinbildung.
3. Oxydation einer Methylgruppe im o-Dimethylaminotriphenylmethan.

Da der Verlauf dieser Reaktionen im experimentellen Teil schon hinreichend besprochen ist, beschränke ich mich darauf, zu bemerken, daß die Leichtigkeit der Bildung von Acridinderivaten, welche schon oft in der Orthoreihe beobachtet ist, das Studium derselben erheblich erschwert.

---

276. A. Kliegl: Über die Kondensation von Benzaldehyd mit Toluol.

(München; Ber. 38, 84 [1905].)

Die Aldehyde der Fettreihe verbinden sich bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure nach den Untersuchungen von Baeyer und seinen Schülern[1]) schon bei gewöhnlicher Temperatur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, während Benzaldehyd unter diesen Umständen auf Benzol nicht einwirkt. Baeyer machte darauf die Beobachtung, daß der Eintritt der Nitrogruppe in den Benzaldehyd den letzteren befähigt, sich unter gewissen Bedingungen mit Benzol zu vereinigen, und ließ diesen Gegenstand von Tschacher eingehender

---

[1]) Ber. 5, 1094 [1872]; 6, 220 [1873]; 7, 1180 [1874].

studieren[1]). Gleichzeitig mit Tschacher hat Griepentrog[2]) unter Doebners Leitung gefunden, daß Chlorzink energischer auf das Gemisch von Benzaldehyd und Benzol wirkt, indem sich dabei Triphenylmethan bildet. Er erhielt auf diese Weise auch ein Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und Toluol, das er aber nicht zum Kristallisieren bringen konnte.

Da die Bildung von Triphenylmethanderivaten neuerdings wieder in den Vordergrund des Interesses getreten ist, veranlaßte mich Herr Geheimrat v. Baeyer, die alten Versuche über die Kondensation mit Benzaldehyd einer Revision zu unterwerfen. Ich konnte dabei bestätigen, daß Benzaldehyd bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure sich auf keine Weise mit Benzol kondensieren läßt, wohl aber Toluol, was offenbar der Beweglichkeit des p-Wasserstoffatoms im Toluol zuzuschreiben ist. Die Analyse des nach vieler Mühe kristallisiert erhaltenen Reaktionsproduktes stimmte mit der Formel $C_{21}H_{20}$ überein. Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs wurde sichergestellt durch die Reduktion des Di-p-tolylphenylcarbinols, das synthetisch aus Benzoesäureester und p-Bromtoluol erhalten wurde.

Di-p-tolylphenylmethan.

Man läßt 30 g Benzaldehyd, 60 g Toluol und 40 g konzentrierte Schwefelsäure 3 bis 4 Tage unter zeitweisem Schütteln, am besten auf der Schüttelmaschine, aufeinander einwirken. Die Kondensation erfolgt nur langsam und — wenigstens in der angegebenen Zeit — keineswegs quantitativ. Nun werden überschüssiges Toluol und unverbrauchter Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben; jedoch beachte man dabei, daß auch Di-p-tolylphenylmethan mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist. Der schmutzigbraune, fluoreszierende Rückstand wird in Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei man den das Rohprodukt enthaltenden Kolben in ein Ölbad von circa 150° bringt. Dabei geht der Kohlenwasserstoff langsam als schwach gelbliches Öl über, das nach dem Sättigen des Destillats mit Kochsalz in Äther gesammelt und nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert wird. Auf diese Weise erhält man den Kohlenwasserstoff als nahezu farblosen, verhältnismäßig leichtflüssigen Sirup, der auf das Impfen hin im Laufe von ein paar Tagen zu einem Kristallbrei erstarrt; dieser wird auf Ton abgepreßt und aus Methylalkohol umkristallisiert.

Für die Gewinnung von Impfkristallen ist es am zweckmäßigsten, eine Kleinigkeit des möglichst gereinigten Kohlenwasserstoffs in Eisessig zu lösen und mit konzentrierter Schwefelsäure wieder auszufällen; dabei scheidet er sich in Form von Öltröpfchen ab, die bei ruhigem

[1]) Ber. **19**, 2463 [1886]; **21**, 188 [1888]; **23**, 1622 [1890]. — [2]) Ber. **19**, 1876 [1886]; Lieb. Ann. **242**, 329 [1887].

Stehen (manchmal schon über Nacht) zu Nadeln erstarren. Meine ersten Impfkristalle erhielt ich durch Zufall bei einem unvollkommenen Reagierglasversuch, die Kondensation mit Chlorzink auszuführen.

Beim Umkristallisieren wähle man die Konzentration der Lösung so, daß sie bei ruhigem Stehen gut auf 45° abgekühlt werden kann, ohne daß eine Ausscheidung eintritt. Sodann impfe man, wobei man es aber möglichst vermeide, die Lösung zu erschüttern, und lasse hierauf, ohne die Kristallisation durch Schütteln oder Abkühlen befördern zu wollen, ganz langsam auskristallisieren.

Der Kohlenwasserstoff ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Methylalkohol (und Alkohol), sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 54 bis 54,5°.

0,1679 g Substanz: 0,5688 g CO_2, 0,1120 g H_2O.

$C_{21}H_{20}$. Ber. C 92,65, H 7,35.
Gef. „ 92,39, „ 7,41.

Di-p-tolylphenylcarbinol.

Zu einer Lösung von Magnesium (2¼ Atom) in p-Bromtoluol (2½ Mol.) und über Natrium getrocknetem Äther läßt man Benzoesäuremethylester (1 Mol.), mit trockenem Äther verdünnt, hinzutropfen. Die Doppelverbindung scheidet sich in amorphem Zustande aus. Sie wird mit Eiswasser und Essigsäure zersetzt und zur Entfernung des Äthers, des überschüssigen Bromtoluols und entstandener Nebenprodukte Wasserdampf eingeleitet. Der Rückstand wird wieder in Äther aufgenommen und nach dem Waschen mit Sodalösung, Trocknen und Verdampfen des Äthers durch Reiben mit einem Glasstabe, eventuell unter Zugabe von einigen Tropfen Ligroin, zum Kristallisieren angeregt. Nach etlichen Stunden ist die Masse fest geworden und wird nun aus sehr wenig Ligroin umkristallisiert. Da die Verbindung auch in Ligroin ziemlich leicht löslich ist — größer noch ist ihre Löslichkeit in den übrigen üblichen organischen Lösungsmitteln —, empfiehlt es sich, zur Verhütung allzu großer Verluste, die Lösung mit einer Kältemischung stark abzukühlen. Die durch zweimaliges Umkristallisieren gereinigten, vollkommen farblosen Kristalle begannen bei 75° zu sintern und schmolzen zwischen 76,5° und 77,5°.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt Ditolylphenylcarbinol in Eisessig eine gelbgrüne Färbung.

0,1517 g Substanz: 0,4852 g CO_2, 0,0967 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O$. Ber. C 87,50, H 6,94.
Gef. „ 87,23, „ 7,08.

Um das Carbinol zum Kohlenwasserstoff zu reduzieren, habe ich es mit Eisessig und etwa 1 Tl. Zinkstaub so lange erhitzt, bis die anfänglich verfärbte Lösung wieder farblos geworden war. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit Wasser ausgefällt, der ausgeschiedene Kohlen-

wasserstoff in Äther aufgenommen und nach dem Waschen, Trocknen und Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Das Destillat kristallisierte beim Impfen mit den aus Benzaldehyd und Toluol gewonnenen Kristallen. Die Identität beider Kohlenwasserstoffe wurde nach der weiteren Reinigung durch eine Mischprobe nachgewiesen.

---

277. Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

Siebente Mitteilung.

(München; Ber. **38**, 569 [1905].)

Einleitung.

Die Untersuchungen über die Triphenylmethanverbindungen, welche ich im Verein mit V. Villiger[1]) in den sechs früheren Mitteilungen veröffentlicht habe, nahmen ihren Ausgangspunkt von den gefärbten, salzartigen Verbindungen des Triphenylcarbinols, die von Norris und Sanders entdeckt und von Kehrmann[2]) eingehender studiert worden sind. Uns erschien die chinoide Natur, welche letzterer diesen Salzen zugeschrieben hat, unwahrscheinlich, und wir schlugen vor, dieselben als Verbindungen zu betrachten, die zwar die Formel eines Esters, aber den Charakter eines Salzes besitzen. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht stellten wir fest, daß eine ganze Reihe von Anisylverbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure Salze geben, ohne daß in der Kälte Holzgeist abgespalten wird, was doch der Fall sein müßte, wenn die chinoide Formel richtig wäre, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$$\begin{matrix}CH_3O.C_6H_4 \\ CH_3O.C_6H_4\end{matrix}\!>\!C\!:\!C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OCH_3 \\ O.SO_3H\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_3O.C_6H_4 \\ CH_3O.C_6H_4\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4.OCH_3 \\ O.SO_3H\end{matrix}$$

Kehrmann — Baeyer und Villiger

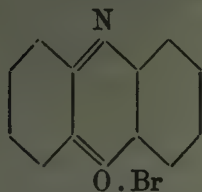
Gomberg hat darauf in einer kurze Zeit nachher erschienenen Abhandlung[3]) ganz ähnliche Ansichten ausgesprochen. Er sagt aber über die Farbstoffe: „Die oben angeführten Rosenstiehlschen Konstitutionsformeln der Triphenylmethanfarbstoffe sind, meiner Meinung nach, nicht den üblichen Chinoidformeln vorzuziehen, wenigstens nicht ohne weitere experimentell gestützte Gründe." Baeyer und Villiger waren auch in bezug auf die Farbstoffe dieser Meinung und glaubten den strengen Beweis für die Richtigkeit der chinoiden Formeln gegeben zu haben, als es ihnen in der vierten und fünften Mitteilung gelang, die phenylierten Fuchsonimine zu isolieren, welche sie als die wahren Farbbasen bezeichneten.

So lagen die Sachen, als ich die im folgenden beschriebene Untersuchung über die Halogenderivate des Triphenylcarbinols begann.

---

[1]) Mein langjähriger, treuer Mitarbeiter, Dr. Victor Villiger, hat zu meinem lebhaften Bedauern eine Stelle in der Technik angenommen. — [2]) Ber. **34**, 3815 [1901]. — [3]) Ber. **35**, 2397 [1902].

Direkte Veranlassung dazu gaben Zweifel, welche in bezug auf die Rosenstiehlsche Formel der Salze des Trianisylcarbinols auftauchten, da man dieselben nach Analogie der Formel für das Azoxoniumsalz von Kehrmann[1]) auch nach der chinoiden Theorie formulieren kann:



Azoxoniumbromid



Sulfat des p-Trianisylcarbinols

für welchen Fall die Abspaltung von Holzgeist oder von Methylschwefelsäure nicht notwendigerweise stattfinden muß.

Ich sagte mir nämlich, daß jede Unsicherheit in dieser Beziehung beseitigt werden würde, wenn man das Sulfat eines p-Trihalogentriphenylcarbinols mit einem Silbersalz zusammenbringt, weil ein chinoides Salz unter diesen Umständen notwendigerweise Chlorsilber bilden muß:



Es wurden daher das p-Trichlor- und das p-Trijodtriphenylcarbinol dargestellt. Beide geben, ebenso wie die Muttersubstanz, mit Schwefelsäure gefärbte Salze, deren Färbung aber intensiver ist; das des ersteren hat im kristallisierten Zustande rote Farbe und schwach grünen Metallglanz, das des letzteren sieht dem Fuchsin zum Verwechseln ähnlich. Beide geben, in Eisessig-Schwefelsäurelösung mit Silberacetat zusammengebracht, auch nach 24stündigem Stehen keine Spur von Halogensilber, beide enthalten daher keine chinoide Gruppe.

Das Chromophor in ihnen ist daher identisch mit dem des Triphenylcarbinols, die Halogenatome wirken nur als auxochrome Gruppen, und wenn das Jod als Auxochrom die Färbung bis zu der des Fuchsins steigern kann, so wird man der Methoxylgruppe eine ähnliche Wirkung zuschreiben müssen. So gelangt man zu der Überzeugung, daß die in ihrem Verhalten ganz ähnlichen Salze der Anisylcarbinole ebenfalls keine chinoide Gruppe enthalten.

Die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs.

Erstes Kapitel.

Triphenylmethyl und seine stickstofffreien Abkömmlinge.

§ 1. Die einfache Carboniumbindung.

Baeyer und Villiger haben die esterartig zusammengesetzten, aber sich salzartig verhaltenden Derivate des Triphenylmethyls Carboniumverbindungen benannt. Ich sehe keinen Grund ein, diese Be-

[1]) Ber. 32, 2601 [1899].

zeichnung zu ändern, da diese Salze ganz den Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Jodoniumverbindungen entsprechen. In bezug auf die Schwefelverbindungen schließe ich mich dem Vorschlage von Victor Meyer[1]) an, welcher sagt: „Es scheint angemessen, alle den Ammoniumbasen analogen Verbindungen durch die Endung „onium“ auszudrücken und die wenig zweckmäßige Bezeichnung „Sulfinbasen“ in „Sulfoniumbasen“ umzuändern.“ Ich füge hinzu, daß es zweckmäßig erscheint, diese ganze Klasse als „Oniumbasen“ zu bezeichnen und dazu auch die Basen des Stanntriäthyls und Quecksilberäthyls zu rechnen. Den Vorschlag von Gomberg[2]), die Carboniumsalze „Carbylsalze“ zu nennen, halte ich für unzweckmäßig.

Die Oniumbasen liefernden Elemente zerfallen dann in zwei Klassen: 1. in solche, welche eine der Maximalvalenz entsprechende Anzahl von Alkylen binden, wie Quecksilber, Aluminium, Zinn und Blei, und 2. in solche, welche dazu nicht imstande sind, wie die Elemente der Stickstoffgruppe, Schwefel und Jod. Der Kohlenstoff gehört zur ersten Gruppe, unterscheidet sich aber von allen Oniumbasen liefernden Elementen dadurch, daß er nur Salze gibt, während die Base im freien Zustande entweder gar nicht existiert oder sehr unbeständig ist. Er bildet den Übergang von diesen Elementen zu den ihm auch im periodischen System nahestehenden, zum Bor, Aluminium und Silicium, welche nach den allerdings nur dürftigen Angaben keine basischen Verbindungen liefern.

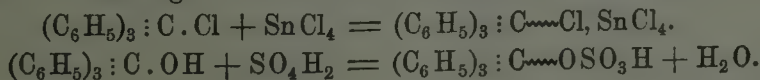
Was nun die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs betrifft, so treten sie in den gefärbten Salzen des Triphenylmethyls zutage.

Aus den Untersuchungen von Walden[3]) und Gomberg[4]) geht hervor, daß auch farblose Verbindungen des Triphenylmethyls, wie z. B. Triphenylmethylchlorid, sich in stark dissoziierenden Lösungsmitteln mit gelber Farbe lösen und die Elektrizität leiten. Man kann daraus, wie diese Autoren es auch schon getan haben, den Schluß ziehen, daß ein und dieselbe Verbindung in zwei Zuständen existieren kann, einem farblosen nicht ionisierten, und einem gefärbten ionisierten. Der Übergang des einen Zustandes in den anderen ist nun wahrscheinlich mit einer Veränderung in der Natur des Triphenylmethyls verbunden. Ich stütze mich dabei auf Betrachtungen über die Natur der Atome, welche sich mir schon seit längerer Zeit aufgedrängt haben, und die angesichts der Spekulationen der modernen Physiker heutzutage vielleicht nicht mehr soviel Befremden erregen werden, wie sie es früher sicher getan haben würden. Vergleicht man das Verhalten des Chlorwasserstoffs und der sauerstoffhaltigen Säuren des Chlors, so wird man zu der Vermutung gedrängt, daß das Chloratom in diesen beiden Gruppen nicht das nämliche ist. Es muß in dem Chloratom selbst eine Veränderung vor sich

[1]) Ber. 27, 505, Anmerkung [1894]. — [2]) Ber. 35, 2408 [1902]. — [3]) Zeitschr. für physikal. Chem. 43, 385 [1903]; Ber. 35, 2018 [1902]. — [4]) Ber. 35, 2397 [1902].

gegangen sein, wenn es aus dem Chlorwasserstoff in den Chlorsäurezustand übergeht. In der unorganischen Chemie dürfte es schwer sein, eine Aufklärung über diesen Punkt zu gewinnen, dagegen erscheint es mir wahrscheinlich, daß hier der organischen Chemie eine Gelegenheit geboten wird, die Dienste, welche ihr die ältere Disziplin geleistet, mit Zinsen zurückzuerstatten. Gelingt es z. B., zwei Triphenylcarbinole darzustellen, welche dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Strukturformel besitzen, von denen das eine aber eine starke gefärbte Base, das andere eine indifferente, farblose Substanz ist, und wäre es dann weiter möglich, nachzuweisen, worin diese Umformung besteht, so würde man sich für diese beiden Zustände des Triphenylmethyls ein Modell konstruieren können, welches den Weg für Betrachtungen über die Natur der Atome zu ebnen imstande wäre. So weit sind wir allerdings noch nicht; man wird sich vorderhand damit begnügen müssen, experimentell festzustellen, daß eine solche „Ionoisomerie" existiert, und daß es z. B. neben dem ungefärbten, indifferenten Rosanilin ein gefärbtes, basisches von gleicher Zusammensetzung gibt. Dies zu beweisen, soll im folgenden versucht werden.

Was die Formulierung betrifft, so macht man zwar in der Regel keinen Unterschied zwischen einer ionisierbaren und einer nicht ionisierbaren Valenz, in dem vorliegenden Falle aber, wo es sich um Veränderungen der einen Art in die andere handelt, erscheint es zweckmäßig, die ionisierbare durch einen besonderen Namen und ein besonderes Zeichen zu unterscheiden. Ich werde sie daher Carboniumvalenz nennen und sie in den Formeln mit einem Zickzackstrich bezeichnen. Folgende Gleichungen sind dann ohne weiteres verständlich:



$$(C_6H_5)_3 : C.Cl + SnCl_4 = (C_6H_5)_3 : C \sim Cl, SnCl_4.$$

$$(C_6H_5)_3 : C.OH + SO_4H_2 = (C_6H_5)_3 : C \sim OSO_3H + H_2O.$$

Carboniumisomerie bei den Phtaleïnen.

Richard Meyer und Spengler[1]) haben aus dem übereinstimmenden Verhalten des Hydrochinonphtaleïns und des Phenolphtaleïns mit Recht trotz aller gegenteiligen Behauptungen den Schluß gezogen, daß letzteres in den gefärbten Alkalisalzen keine chinoide Gruppe enthält. Aber eine genügende Erklärung dieser Farberscheinungen vermochte Richard Meyer nicht an Stelle der chinoiden Theorie zu setzen.

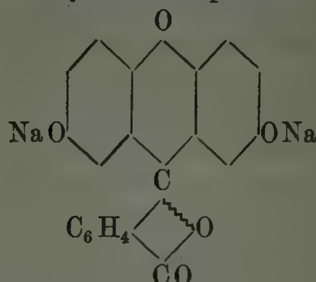
Vom Standpunkt der Theorie der Carboniumisomerie läßt sich folgendes darüber sagen: Die esterartigen Verbindungen des Triphenylmethyls werden zu Salzen, wenn der negative Teil stärker negativ gemacht wird. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß derselbe Effekt durch das stärker Positivwerden des positiven Teils erzielt wird. Dies findet statt, wenn der Hydroxylwasserstoff des Phenolphtaleïns durch Natrium ersetzt wird, indem die esterartige Lactongruppe in ein

[1]) Ber. 36, 2949 [1903].

betaïnartiges, inneres Salz übergeht. Die so entstandene Carboniumvalenz ist der Grund der Färbung des Phenolphtaleïnnatriums:



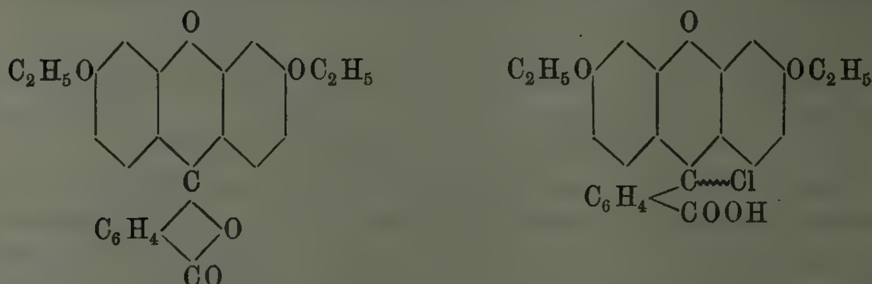
Dasselbe gilt für das Hydrochinonphtaleïn:



Ferner haben Herzig und H. Meyer beobachtet, daß der lactoide Dimethyläther des Phenolphtaleïns sich ebenso wie letzteres in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Es beruht diese Erscheinung auf demselben Grunde; die Carboxylgruppe ist zu schwach, um die Valenz des Triphenylmethyls in eine Carboniumvalenz zu verwandeln, es erfolgt dies erst, wenn die Schwefelsäure den Lactonring sprengt und ein Carboniumsulfat bildet:



Hierher gehört auch das gelbe Salzsäuresalz, welches Nietzki und Schröter[1]) aus dem farblosen, lactoiden Diäthyläther des Fluoresceïns erhalten haben:



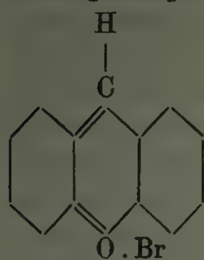
Daß in diesem Falle Chlorwasserstoff imstande ist, unter Bildung eines Carboniumsalzes den Lactonring zu sprengen, erklärt sich dadurch, daß der lactoide Diäthyläther ein Abkömmling des stark basischen Phenyldianisylcarbinols ist.

Die Carboxoniumsalze Werners.

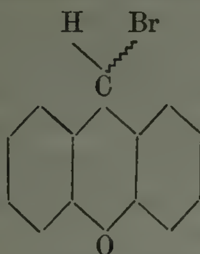
Werner[2]) hat nach dem Vorgange von Kehrmann[3]) in den Salzen gewisser Xanthonverbindungen die Existenz von quaternären Oxonium-

[1]) Ber. 28, 55 [1895]. — [2]) Ber. 34, 3300 [1901]. — [3]) Ber. 32, 2601 [1899]; 34, 1623 [1901].

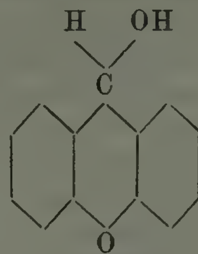
salzgruppen angenommen und sie deshalb Carboxoniumsalze genannt. Obgleich ich mit Villiger eine große Reihe von Oxoniumsalzen beschrieben habe, ist mir doch diese Art von Vierwertigkeit des Sauerstoffs immer sehr unwahrscheinlich geblieben, und in der Tat gestatten auch die obigen Betrachtungen, die Salze von Werner als einfache Carboniumsalze anzusehen, die den Salzen des Triphenylmethyls vollständig entsprechen:



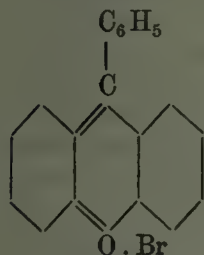
Werner



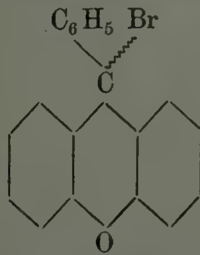
Carboniumsalz



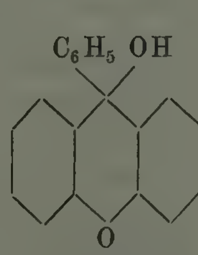
Carbinol



Werner



Carboniumsalz



Carbinol

§ 2. Die Carboniumdoppelbindung.

In bezug auf die Färbung der Triphenylmethanderivate stehen jetzt zwei Punkte vollständig fest. Erstens verdanken die gefärbten Salze des Triphenylcarbinols, sowie seiner Halogen- und Methoxylderivate, ihre Färbung der einfachen Carboniumvalenz. Zweitens ist im Fuchson und seinen Derivaten, also im Aurin und im Diaminofuchsonimin (Homolkas Base), der Grund der Färbung in einer chinoiden Gruppe zu suchen. Es erwächst hieraus die Aufgabe, zu erwägen, ob zwischen diesen beiden Chromophoren ein Zusammenhang besteht, und namentlich, ob die chinoide Gruppe als Ganzes tinktoriell wirkt oder nur ein bestimmter Teil derselben. Für die letztere Annahme spricht folgendes: Höchst auffallend ist die rote Färbung der Fulvene, wenn man sie mit der Färbung des Fuchsons vergleicht. Es ergibt sich daraus, wie Baeyer und Villiger in der fünften Mitteilung aussprechen, daß für das Zustandekommen der Färbung im Fuchson die Anwesenheit des Carbonyls nicht notwendig ist, eine Auffassung, der Thiele[1]) dadurch schon früher Ausdruck gegeben, daß er die Fulvene gewissermaßen als halbe Chinone betrachtete. Was endlich die Färbung der Fuchsonimine

[1]) Ber. 37, 1463 [1904].

betrifft, so hat Willstätter[1]) aus der Farblosigkeit der von ihm entdeckten Chinonimine und -diimine und ihrer Salze den Schluß gezogen, daß nicht die Gruppe C:NH, sondern eher eine Kohlenstoffdoppelbindung die Ursache der Färbung sei.

Dieser Ansicht von Willstätter trete ich vollständig bei und glaube, daß der Grund der Färbung in den Fulvenen, dem Fuchson und Fuchsonimin in derjenigen Kohlenstoffdoppelbindung zu suchen ist, welche sich zwischen dem Methankohlenstoff und dem chinoiden Ringe befindet. Diese Doppelbindung kommt bei der Bildung des Fuchsons aus dem p-Oxytriphenylcarbinol durch Loslösung des Carbinolhydroxyls vom Methylkohlenstoff zustande; es wird dadurch vorübergehend ein Triphenylmethyl erzeugt, dessen Carboniumvalenz mit einer gewöhnlichen Valenz zu einer eigentümlichen Doppelbindung verschmilzt, die die Ursache der Färbung ist, und die man daher als Carboniumdoppelbindung bezeichnen und durch einen doppelten Zickzackstrich in der Formel andeuten kann:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4.OH \\ OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4.OH \\ \sim\sim \end{matrix} \longrightarrow OH \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C \approx C_6H_4 = O.$$

p-Oxytriphenylcarbinol — Fuchson

Die entsprechende Doppelbindung in den Fulvenen hat soviel Ähnlichkeit mit der des Fuchsons, daß man sie füglich auch als eine Carboniumdoppelbindung bezeichnen kann, wofür auch der Umstand spricht, daß das Dimethylfulven nach Engler und Frankenstein[2]) den Sauerstoff der Luft unter Bildung eines Peroxydes absorbiert. Die Hauptrepräsentanten dieser Gruppe sind die folgenden Substanzen:

Dimethylfulven (Thiele)	Methylenchinon (Zincke)	Fuchson (Bistrzycki)
Fünfring $\approx$ $CH_3.C.CH_3$	$O = C_6H_4 \approx$ $H.C.C_6H_5$	$O = C_6H_4 \approx$ $C_6H_5.C.C_6H_5$

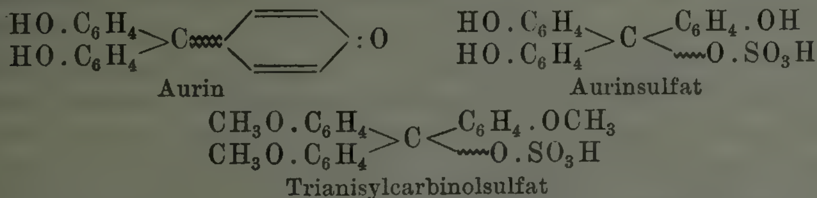
Tetraphenyl-p-xylylen (Thiele)	Aurin	Homolkas Base
$C_6H_5.C.C_6H_5 \approx C_6H_4 \approx C_6H_5.C.C_6H_5$	$O = C_6H_4 \approx HO.C_6H_4.C.C_6H_4.OH$	$NH = C_6H_4 \approx NH_2.C_6H_4.C.C_6H_4.NH_2$

[1]) Ber. 37, 4606 [1904]. — [2]) Ber. 34, 2933 [1901].

Das Aurin.

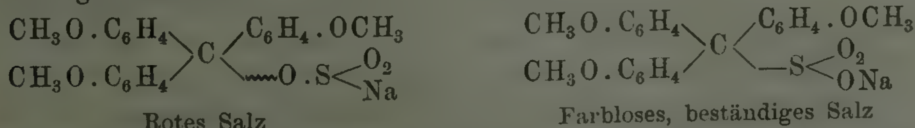
Das Aurin, ein p-Dioxyfuchson, enthält ebenso wie die Alkalisalze eine Carboniumdoppelbindung, die Verbindungen mit Säuren dagegen höchst wahrscheinlich nur die einfache. Folgende Gründe sprechen für die Richtigkeit dieser Ansicht. Die starke Basicität des Aurins Säuren gegenüber ist nicht verständlich, wenn man die chinoide Formel zugrunde legt. Das Chinon selbst ist nach Baeyer und Villiger sehr schwach basisch, und es bedürfte des experimentellen Beweises, um es plausibel zu machen, daß die chinoide Gruppe ebenso die positiven Eigenschaften des Moleküls konzentriert und verstärkt, wie dies Baeyer und Villiger für die einfache Carboniumbindung in den Salzen der Anisylcarbinole experimentell nachgewiesen und durch das Potenzengesetz in quantitativer Weise festgelegt haben.

Dagegen wird das Verhalten des Aurins vollkommen durchsichtig, wenn man annimmt, daß die Säure sich an die Carboniumdoppelbindung anlagert und dieselbe unter Bildung eines Salzes der einfachen Carboniumbindung sprengt, ein Vorgang, der nichts Ungewöhnliches an sich hat:



Aurin — Aurinsulfat — Trianisylcarbinolsulfat

Das Aurinsulfat entspricht ganz und gar dem Sulfat des Trianisylcarbinols, und es erklärt sich dadurch die starke Basicität des Aurins auf das einfachste. Wie das Aurin durch Wasserabspaltung aus dem Trioxytriphenylcarbinol entsteht, so wird es durch Säureaufnahme wieder in ein Derivat des letzteren zurückgeführt, ein Verhalten, welches ganz den Beziehungen des Kohlendioxyds zur Kohlensäure entspricht. Die Bildung der Bisulfitverbindung des Aurins entspricht ebenfalls dem gleichen Vorgang bei dem Trianisylcarbinol. Letzteres färbt sich mit Bisulfit erst rot und entfärbt sich dann wieder unter Bildung des Natriumsulfonats des Trianisylmethyls. Es beruht diese Erscheinung auf der Doppelnatur der schwefligen Säure. Zuerst bildet sich das rote Salz mit dem Hydroxyl des Bisulfits, aus dem durch Platzwechsel der Metalle das farblose Natriumsauerstoffsalz der Trianisylmethylsulfonsäure gebildet wird:



Rotes Salz — Farbloses, beständiges Salz

Die Alkalisalze des Aurins enthalten dagegen eine chinoide Gruppe, das Chromophor derselben ist die Carboniumdoppelbindung.

Zweites Kapitel.

Die stickstoffhaltigen Abkömmlinge des Triphenylmethyls.

Während die Konstitution der gefärbten Salze des Triphenylmethyls, sowie die von Homolkas Farbbase des Fuchsins als festgestellt betrachtet werden kann, so ist dies für die Farbsalze dieser Gruppe nicht der Fall, wenn auch Baeyer und Villiger in der fünften Mitteilung der Meinung gewesen, daß die Entdeckung der beständigen Fuchsonphenylimine jeden Zweifel in dieser Richtung beseitigt hätte.

Die Anwendung der chinoiden Theorie zur Erklärung des Verhaltens der Fuchsinfarbstoffe begegnet nämlich beim Eingehen in die Einzelheiten Schwierigkeiten, über die man sich meines Erachtens zu leicht hinweggesetzt hat. Dies gilt namentlich für die Erklärung der außerordentlich starken Basicität der Farbbasen.

Baeyer und Villiger haben in der vierten Mitteilung[1]) gezeigt, daß das Farbsalz des p-Monoaminotriphenylcarbinols außerordentlich unbeständig ist, und daß die demselben zugrunde liegende Base daher sehr schwach ist. Das dem p-Diaminotriphenylcarbinol entsprechende Farbsalz (Doebners Violett) ist dagegen nach der fünften Mitteilung schon beständiger, wird aber doch noch von kohlensaurem Natrium leicht zersetzt. Das Fuchsin endlich liefert ein beständiges Carbonat, und seine Farbbase ist daher unvergleichlich viel stärker basisch. Woher stammt nun dieses enorme Anwachsen der Basicität, welches ganz an das Potenzengesetz bei den Salzen der Anisylcarbinole erinnert? Ist es denkbar, daß der Eintritt von ein oder zwei Amidogruppen in die Benzolringe eine so äußerst schwache Base wie die Farbbase des Monoaminotriphenylcarbinols in eine so starke verwandeln kann? Wenn dies der Fall wäre, so müßte ja aus dem schwach basischen Monoaminotriphenylmethan durch Einführung von zwei Aminogruppen ebenfalls eine starke Base entstehen, was aber durchaus nicht zutrifft, da das p-Triaminotriphenylmethan auch nur schwach basisch ist. Es müßte demnach zur Erklärung der starken Basicität der Fuchsinbase die eigentümliche Natur der Chinonimingruppe herangezogen werden; seitdem aber Willstätter gezeigt hat, daß Chinonimin und -diimin nur schwach basisch sind, fällt dieses Hilfsmittel fort.

Wenn die Stärke der Basicität der Farbbasen demnach mehr für die Rosenstiehlsche Formel spricht, so kann in bezug auf die Intensität und Art der Färbung nur gesagt werden, daß diese Formel die optischen Erscheinungen ebenso gut erklärt wie die chinoide, da die ihr entsprechenden Salze, wie z. B. die des Trijod- und o-Trimethoxylderivates des Triphenylcarbinols, in bezug auf Intensität der Färbung mit den eigentlichen Farbstoffen wetteifern. Die eine intensive Färbung be-

---

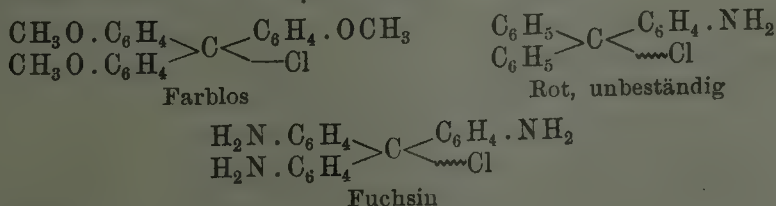
[1]) Ber. 37, 601 [1904].

dingende Gruppe braucht, wie es namentlich das Verhalten des Trijodtriphenylcarbinols zeigt, nicht bei der Salzbildung beteiligt zu sein, sondern kann durch ihre bloße Anwesenheit tingierend wirken. Die Schlußfolgerungen, welche J. v. Braun[1]) aus seinen interessanten Beobachtungen über das Verhalten des Malachitgrüns, in welchem zwei Methylgruppen durch Cyan ersetzt sind, gezogen hat, können daher nicht mehr aufrecht erhalten werden. J. v. Braun fand, daß das Dicyandimethyldiaminotriphenylcarbinol eine sehr schwache Base ist und rot gefärbte Salze liefert, und folgerte aus diesem Unterschiede der Färbung einen Unterschied in der Konstitution, indem er annahm, daß beim Malachitgrün der Stickstoff bei der Salzbildung beteiligt sei, während er dem roten Salz der Cyanverbindung die Rosenstiehlsche Formel zuerteilte. Diese Erscheinungen lassen sich aber nach dem oben Gesagten ebensogut erklären, wenn man annimmt, daß die durch den Eintritt von Cyan an die Stelle von Methyl total veränderte Dimethylaminogruppe einen anderen optischen Effekt ausübt als die ursprüngliche.

Der Stand der Frage ist demnach so, daß man die beiden Formeln zum mindesten als gleichberechtigt anerkennen und zugeben muß, daß gewichtige Gründe für die Richtigkeit der Rosenstiehlschen Formel sprechen. Denkbar wäre allerdings noch, daß beide Formeln richtig sind, indem die Farbstoffe bald chinoid, bald nicht chinoid konstituiert sein könnten, ohne deshalb einen in die Augen fallenden Farbenunterschied zu zeigen. Daß es in dieser Gruppe überhaupt chinoide Farbstoffe gibt, zeigt das Verhalten einer alkalischen Aurinlösung.

1. Die Bildung von Fuchsin aus Rosanilin.

Diese Reaktion verläuft so wie die Bildung des Trianisylmethylchlorids aus dem Trianisylcarbinol. Während aber das Trianisylmethylchlorid farblos und kein Salz ist, ist das Fuchsin ein gefärbtes Salz. Der Grund liegt in der starken Positivität des Triaminotriphenylmethyls, welche bewirkt, daß die gewöhnliche Valenz des Methylkohlenstoffs zu einer Carboniumvalenz wird. Bei dem Monoaminotriphenylcarbinol findet dies auch schon statt, indessen ist dieses rot gefärbte Salz wegen der geringeren Basicität des Monoaminotriphenylmethyls noch so unbeständig, daß es schon durch Wasser zerlegt wird:



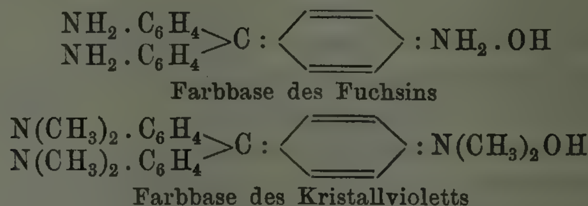
[1]) Ber. **37**, 633 [1904].

Das farblose Trianisylmethylchlorid verhält sich daher zu den gefärbten, die Aminogruppe enthaltenden Chloriden, wie das Phenolphtaleïn zu seinem gefärbten Natriumsalz; in beiden Fällen wird die Färbung durch das stärker Positivwerden des Triphenylmethyls bewirkt.

Das Kristallviolett erhält folgende, der des Fuchsins entsprechende Formel: $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3 : C$〰Cl.

2. Die Einwirkung von Alkali auf Fuchsin und Kristallviolett.

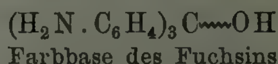
Fuchsin und Kristallviolett verhalten sich so außerordentlich ähnlich, daß man geneigt sein muß, den Farbbasen beider eine übereinstimmende Konstitution zuzuschreiben. Da die ältere Theorie hierzu nicht imstande war, hat Hantzsch den Versuch gemacht, auf Grund seiner Theorie der Umlagerung von Basen in Pseudobasen, die fehlende Übereinstimmung herbeizuführen, indem er die Basen folgendermaßen formulierte:



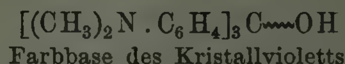
Farbbase des Fuchsins

Farbbase des Kristallvioletts

Baeyer und Villiger haben darauf in der fünften Mitteilung bezweifelt, daß so gebrechliche Gebilde eine gewisse, von Hantzsch aus der Leitfähigkeit einer mit Alkali versetzten Lösung der Farbstoffe abgeleitete Beständigkeit haben könnten. Indessen lassen sich die Resultate von Hantzsch leicht erklären, wenn man die Rosenstiehlsche Formel zugrunde legt. Das primäre Produkt der Einwirkung von Alkali auf die Farbstoffe muß dann ein Carboniumhydroxyd von stark basischen Eigenschaften sein:


$(H_2N.C_6H_4)_3C$〰OH

Farbbase des Fuchsins


$[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3C$〰OH

Farbbase des Kristallvioletts

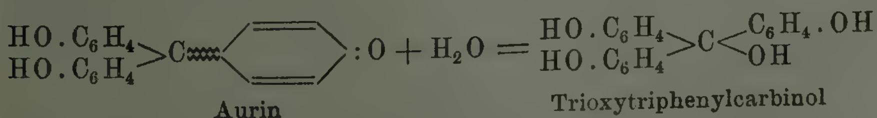
Wenn die physikalischen Versuche von Hantzsch beweisen, daß den Farbbasen eine gewisse, wenn auch beschränkte Beständigkeit zukommt, so muß zur Umformung des positiven, gefärbten Triaminotriphenylmethyls in das ungefärbte gewöhnliche und nicht metallische eine gewisse Zeit erforderlich sein. So befremdend dieser Schluß auf den ersten Blick auch scheint, so gewinnt er doch an Wahrscheinlichkeit, wenn man sich daran erinnert, daß die farblosen Derivate der Anilinfarbstoffe, wie die Carbinole und Äther derselben, eine große Neigung sich zu färben besitzen. Es geht daraus hervor, daß das enorm positive Triaminotriphenylmethyl eine starke Tendenz besitzt, sich aus der nicht gefärbten, inaktiven Form zu bilden, woraus folgt, daß die gefärbte Form der Umformung einen gewissen Widerstand entgegensetzt.

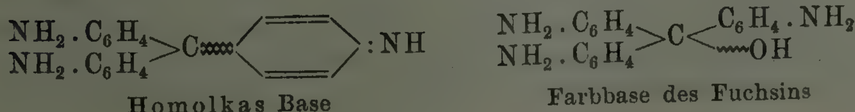
Dieser Widerstand macht die Anilinfarbstoffe für die Färberei brauchbar, weil, wenn er fehlte, die damit gefärbten Zeuge noch schneller verbleichen würden, wie es so schon der Fall ist. Derselbe hängt aber mit der Intensität der Färbung nicht zusammen, da das an der Grenze der Fähigkeit, Salze zu geben, stehende Trijodtriphenylcarbinol, welches schwächer basisch ist als Triphenylcarbinol, ein Sulfat von den optischen Eigenschaften des Fuchsins liefert. Man kann daher den für die Theorie der Farbstoffe wichtigen Satz aufstellen: „Die Intensität der Färbung hängt nicht mit der Basicität zusammen, letztere bedingt aber die Dauerhaftigkeit des Farbstoffs.“

Das Endprodukt der Einwirkung von Alkali auf die beiden Farbstoffe ist das Carbinol, es findet schließlich die Umwandlung des Carboniumhydroxyds in ein gewöhnliches Hydroxyd statt. Man kann dies auch so ausdrücken, daß eine Base in die zugehörige Pseudobase verwandelt wird, aber nicht im Sinne von Hantzsch, welcher diese Umwandlung durch ein Wandern des Hydroxyls vom Stickstoff zum Kohlenstoff erklärt.

3. Homolkas Base.

Das Fuchsin unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Kristallviolett, daß es bei der Einwirkung von Alkali ein Zwischenprodukt liefert: Homolkas Base. Dieses gelangt indessen nur zur Abscheidung, wenn man entweder in konzentrierter Lösung arbeitet oder die Flüssigkeit mit Äther oder einer ähnlich wirkenden Substanz ausschüttelt. Hantzsch nimmt nun an, daß in der Lösung die Farbbase enthalten ist, welche nur durch die wasserentziehende Wirkung der Natronlauge oder des Äthers in ein Anhydrid, Homolkas Base, umgewandelt wird. Ich bin jetzt geneigt, der modifizierten Ansicht von Hantzsch beizutreten, welche im Lichte der neuen Theorie etwas sehr Einleuchtendes hat. Homolkas Base ist nämlich ein vollkommenes Analogon des Aurins, und man kann mit Hantzsch annehmen, daß die Leichtigkeit, mit der sich Homolkas Base in Wasser löst, sowie die fuchsinrote Färbung der Lösung den Vorgang der Lösung mit einer Aufnahme von Wasser verknüpft erscheinen lassen, gerade ebenso wie in der wässerigen Lösung des Aurins das Vorhandensein von Trioxytriphenylcarbinol angenommen werden kann:


Aurin Trioxytriphenylcarbinol


Homolkas Base Farbbase des Fuchsins

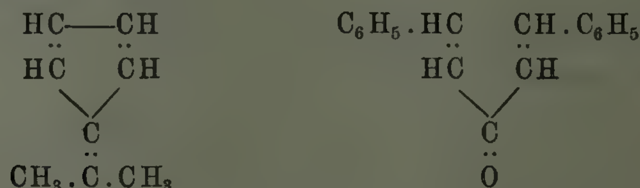
Von den Reaktionen der Homolkaschen Base ist besonders die Leichtigkeit bemerkenswert, mit der sie schon durch Kochsalz in Fuchsin übergeführt wird, und die Baeyer und Villiger veranlaßte, sie als die eigentliche Farbbase zu betrachten. Nach der Carboniumtheorie beruht die Fuchsinbildung auf der Sprengung der Carboniumdoppelbindung durch Addition von Salzsäure, nach der chinoiden auf der Bildung eines Imoniumsalzes. Man hat hier also vielleicht ein ähnliches Verhältnis vor sich, wie bei der Einwirkung von Salzsäure auf Rosanilin, wobei sich zuerst das farblose Ammoniumsalz und dann das gefärbte Fuchsin bildet. Ob in diesem Falle das eine oder das andere Salz, oder ein tautomeres Gemisch entsteht, bleibt, wie oben erwähnt, vorläufig dahingestellt.

Aus den obigen Betrachtungen geht hervor, daß das Rosanilin in zwei Formen, einer basischen gefärbten und einer schwach basischen ungefärbten, existiert, wenn zwei Voraussetzungen zutreffen. Diese sind erstens, daß das Fuchsin die Rosenstiehlsche Formel besitzt, und zweitens, daß die von Hantzsch beobachteten Leitfähigkeiten eines Gemisches des Farbsalzes mit 1 Mol. Ätznatron das Vorhandensein von gefärbten Farbbasen beweisen. Hiermit ist die oben gestellte Aufgabe gelöst, [indem die Möglichkeit der Existenz zweier gleich zusammengesetzter, aber in ihrem Verhalten gänzlich verschiedener Rosaniline dargetan ist, und es bleibt nun nur noch übrig, durch weitere Experimentaluntersuchungen die Richtigkeit der beiden Voraussetzungen streng zu beweisen.

Drittes Kapitel.

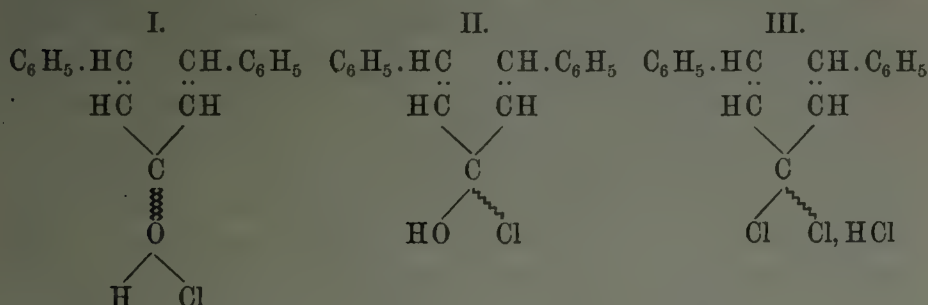
Dibenzalaceton.

Was die gefärbten Salze des Dibenzalacetons betrifft, so ist es bei der Ähnlichkeit zwischen der Konstitution des letzteren und der Fulvene höchst wahrscheinlich, daß der Grund der Färbung ebenfalls in einer einfachen oder doppelten Carboniumbindung zu suchen ist, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Die Doppelbindung des Carbonyls kann entweder durch Anlagerung von Salzsäure an den Sauerstoff zu einer der Carboniumdoppelbindung ähnlichen Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung führen, oder es addiert sich die Chlorwasserstoffsäure zu dem Carbonyl, aber nicht zu einer Ver-

bindung $C\langle{}^{Cl}_{OH}$, sondern zu der isomeren Carboniumverbindung $C\langle{}^{Cl}_{OH}$, so daß man für das Salz zwischen folgenden Formeln zu wählen hat:



Die zweite Formel erklärt besonders gut die Leichtigkeit der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf das Salz. Das gebildete Dichlorid ist farblos, weil es keine Carboniumbindung enthält; es gibt aber mit Chlorwasserstoff ein gelbes Additionsprodukt, was an das Verhalten der farblosen Chloride der Anisylcarbinole erinnert, so daß man geneigt sein kann, diesem Additionsprodukt die Formel III zuzuschreiben.

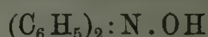
Von den üblichen Anschauungen unterscheidet sich diese Hypothese dadurch, daß sie zur Erklärung der Aktivität keine doppelte Bindung und keine „Spannung" nötig hat, da die Salze des Triphenylmethyls außerordentlich aktiv sind, ohne eine Doppelbindung zu enthalten, und Wasserstoff und Bisulfit genau wie ungesättigte Verbindungen addieren. Die Carboniumbindung ist gewissermaßen eine „einfache Doppelbindung".

Viertes Kapitel.

Azoniumverbindungen.

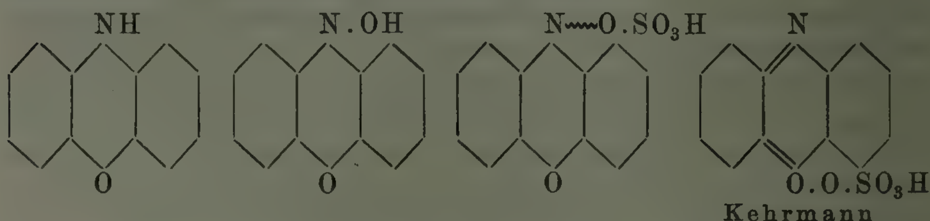
Der Stickstoff büßt seine Fähigkeit, Ammoniumverbindungen zu bilden, völlig ein, wenn im Ammoniak alle drei Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzt werden, da das Triphenylamin sich weder mit Mineralsäuren noch mit Pikrinsäure verbindet. Ersetzt man im Triphenylamin ein Phenyl durch Wasserstoff, so wird eine schwache Base, das Diphenylamin, gebildet. Denkt man sich indessen an Stelle des Phenyls ein Hydroxyl gesetzt, so ist anzunehmen, daß dieser Körper, das β-Diphenylhydroxylamin, ebensowenig zur Bildung eines Ammoniumsalzes geeignet ist, wie die Ausgangssubstanz. Dieses β-Diphenylhydroxylamin ist nun ein Analogon des Triphenylcarbinols, und infolgedessen wird es imstande sein, mit Säuren Salze zu bilden, in denen nicht eine substituierte Ammoniumgruppe, sondern eine substituierte Aminogruppe die Rolle des Metalles spielt. Nennt man die in Betracht kommende Valenz Azoniumvalenz und bezeichnet sie ebenso wie die Carbonium-

valenz mit einem Zickzackstrich, so gestalten sich die Formeln des β-Diphenylhydroxylamines sowie seines Sulfates folgendermaßen:



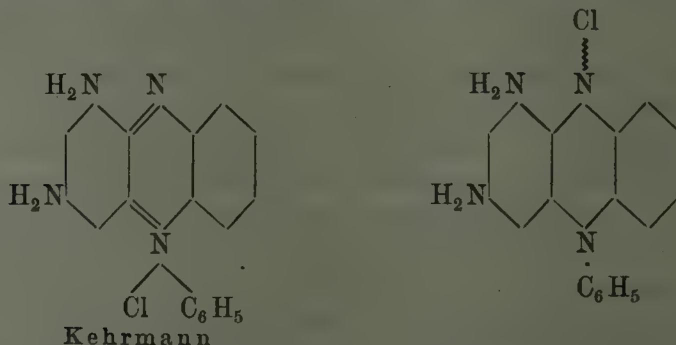


Es ist möglich, daß dieses Sulfat in der blauen Lösung enthalten ist, die man erhält, wenn man der Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure ein wenig salpetrige Säure hinzusetzt. Greifbar werden aber die Azoniumverbindungen, wenn im Diphenylamin die beiden Phenylgruppen durch Zwischenschaltung von Sauerstoff eine größere Beständigkeit erhalten. Eine solche Substanz ist das unter dem Namen Phenoxazin bekannte Derivat des Diphenylamins, welches durch Oxydation in ein Azoniumsalz des dreiwertigen Stickstoffs übergeführt werden kann. Kehrmann[1]) hat, von dem Wunsche, die Färbung der Phenoxazoniumsalze von einer chinoiden Gruppe ableiten zu können, bewogen, in denselben ein vierwertiges Sauerstoffatom angenommen, dem er ganz ungewöhnliche Eigenschaften beigelegt hat, und Werner ist dieser Ansicht, wie oben erwähnt, für die Klasse der Carboxoniumsalze beigetreten. Ich halte indessen diese Interpretation für unbegründet und finde es unvergleichlich viel wahrscheinlicher, daß bei der Oxydation des Phenoxazins ein Abkömmling des Hydroxylamins gebildet wird, entsprechend folgenden Formeln:



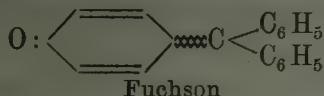
Der dreiwertige Stickstoff spielt offenbar in dem Diphenylhydroxylamin eine ähnliche Rolle, wie der vierwertige Kohlenstoff in dem Triphenylcarbinol und liefert mit starken Säuren Salze, in denen die dritte Valenz metallartig wird.

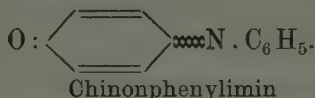
Dasselbe gilt für den Azoxonium-, den Azthionium- und den Azoniumfarbstoff Kehrmanns[2]). Letzteren formuliere ich folgendermaßen:



[1]) Ber. **34**, 1623 [1901]. — [2]) Ber. **32**, 2611 [1899].

Die Analogie zwischen dem dreiwertigen Stickstoff und dem Kohlenstoff läßt sich aber noch weiter verfolgen. Wie in dem Fuchson die Färbung durch das mit zwei Phenylgruppen verbundene Methylenkohlenstoffatom, so ist sie in dem Chinonphenylimin durch das mit einem Phenyl verbundene Stickstoffatom bedingt:


Fuchson


Chinonphenylimin

Endlich kann der dreiwertige Stickstoff aber auch eine gefärbte Azoniumdoppelbindung liefern; diese ist im Azobenzol enthalten. Man könnte hiergegen einwenden, daß die entsprechende Kohlenstoffverbindung, das Tetraphenyläthylen, ungefärbt ist, indessen darf hierauf nicht zu viel Gewicht gelegt werden, weil die Kohlenstoffdoppelbindung nur unter ganz bestimmten Umständen in die gefärbte Carboniumdoppelbindung übergeht. Das Azobenzol wäre demnach folgendermaßen zu formulieren: $C_6H_5 . N$xxxx$N . C_6H_5$.

Experimentelles.

Über halogenhaltige Derivate des Triphenylcarbinols liegt nur eine Angabe von Gomberg[1]) vor, welcher die Monoverbindungen durch Kondensation von Benzophenonchlorid mit Chlor-, Brom- und Jodbenzol hergestellt hat. Eine Trichlorverbindung erhielt er durch Kondensation von Chlorbenzol mit Kohlenstofftetrachlorid. Da das Chlorid derselben aber bei 146 bis 148° schmilzt, während das Chlorid des weiter unten beschriebenen p-Trichlortriphenylcarbinols den Schmelzpunkt 113° besitzt, kann der Gombergsche Körper nicht ein Tri-p-derivat sein. Ein Trijodderivat darzustellen, gelang diesem Chemiker nicht, er kündigt aber weitere Versuche über diesen Gegenstand an.

Da Herr Gomberg bei seinen Versuchen ganz andere Zwecke verfolgt als ich, habe ich den Abschluß derselben nicht abwarten wollen und bin daran gegangen, das p-Trichlor- und das p-Trijod-triphenylcarbinol darzustellen. Ersteres erhielt ich nach der Grignardschen Methode durch Einwirkung von der Magnesiumverbindung des p-Chlorjodbenzols auf p-Chlorbenzoesäuremethylester, letzteres durch Ersatz der drei Aminogruppen im Pararosanilin durch Jod. Ich möchte aber Herrn Gomberg bei der Ausführung seiner schönen Arbeiten über Triphenylmethyl nicht hinderlich sein und stelle ihm deshalb die weiter unten beschriebenen Substanzen und Methoden für seine Zwecke zur Verfügung.

p-Trichlortriphenylcarbinol.

Diese Substanz läßt sich leicht aus p-Chlorjodbenzol und p-Chlorbenzoesäuremethylester nach der Grignardschen Methode darstellen.

---

[1]) Ber. 37, 1633 [1904].

Darstellung von p-Chlorjodbenzol nach Knoevenagel. 15 g p-Chloranilin (Kahlbaum) werden in 150 g absolutem Alkohol gelöst und 20 g konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt. Die auf 0° abgekühlte Lösung wird mit 20 g Amylnitrit auf einmal versetzt und darauf gesehen, daß die Temperatur nicht über 20° steigt. Nach $^1/_4$ Stunde beginnt die Ausscheidung des kristallisierten Diazoniumsulfates, nach 2 Stunden ist die gesamte Flüssigkeit zu einem Kristallbrei erstarrt, der abgesaugt und mit Alkohol-Äther gewaschen wird. Das Sulfat wird darauf in wenig Wasser gelöst und in eine 40° warme Lösung von 30 g Jodkalium in 60 g Wasser eingetragen, wobei sich unter stürmischer Gasentwickelung ein braunes, bald erstarrendes Öl abscheidet. Zur Reinigung wird das mit Bisulfit und Natronlauge gewaschene Produkt im Vakuum destilliert. Siedepunkt 100° bei 13 mm Druck. Schmelzpunkt Beilstein-Kurbatow 56°.

Darstellung von p-Trichlortriphenylcarbinol nach Grignard. 3 g Magnesiumspäne werden mit 30 g Chlorjodbenzol und 150 g Äther in gewöhnlicher Weise behandelt, nach Auflösung des Magnesiums eine Lösung von 9 g p-Chlorbenzoesäuremethylester (Kahlbaum) in 50 g Äther zugetropft, 4 bis 5 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Es findet keine Abscheidung statt. Die ätherische Lösung wird mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Masse nach Abdestillieren des Äthers mit Wasserdampf behandelt. Das erhaltene dicke, gelbliche Öl wird in Ligroin gelöst, woraus es sich in Kristallkrusten abscheidet. Zur vollständigen Reinigung wird es in Äther gelöst, mit dem vierten Teil des Gewichts Tierkohle versetzt, der Äther abdestilliert und die Tierkohle mit Ligroin extrahiert, woraus es sich in konzentrisch vereinigten Nadeln oder in großen prismatischen Kristallen ausscheidet. Die Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von kaltem Ligroin. Schmelzpunkt 98 bis 99°.

0,1800 g Substanz: 0,4155 g CO_2, 0,0590 g H_2O. — 0,2762 g Substanz: 0,3271 g AgCl beim Glühen mit Kalk im Rohr.

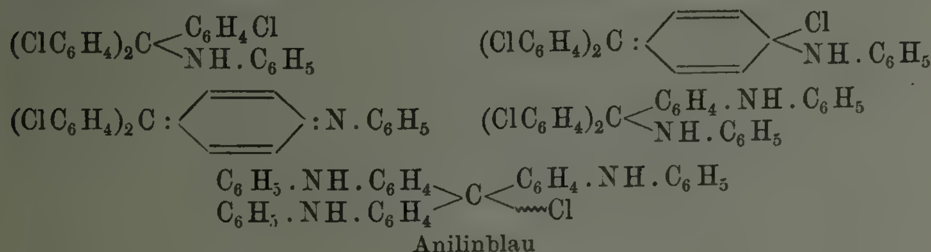
$C_{19}H_{13}OCl_3$.	Ber. C 62,72,	H 3,61,	Cl 29,26.
	Gef. „ 62,94,	„ 3,66,	„ 29,27.

Das Trichlorderivat des Triphenylcarbinols verhält sich Schwefelsäure gegenüber ähnlich wie die Muttersubstanz, unterscheidet sich aber davon durch geringere Basicität, etwas rötere Färbung der Lösung und großes Kristallisationsvermögen des Sulfates. Am leichtesten erhält man letzteres kristallisiert, wenn man eine Lösung des Carbinols in Jodmethyl mit einer entsprechenden Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es kristallisiert in braunen Prismen mit schwachem, grünem Metallglanz und wird durch Wasser augenblicklich zersetzt.

Um den Beweis zu führen, daß bei der Salzbildung keine chinoide Umlagerung eintritt, habe ich 0,1 g Substanz in 5 g Eisessig gelöst, mit 5 g 50 proz. Eisessig-Schwefelsäure und 0,2 g Silberacetat versetzt. Nach 24 stündigem Stehen wurde die orangegefärbte Flüssigkeit mit Wasser versetzt, mit Äther extrahiert und die wässerige Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Das Silbersulfat ging vollständig in Lösung, es war also kein Chlorsilber gebildet. Das ätherische Extrakt lieferte bei der Verarbeitung die unveränderte Substanz zurück.

Obgleich unter diesen Umständen keine chinoide Umlagerung trotz der Farberscheinungen zu konstatieren ist, tritt dieselbe doch bei höherer Temperatur anderen Reagentien gegenüber zutage. So färbt sich die Substanz beim Erhitzen mit Bernsteinsäure orange und wird alkalilöslich und zwar mit violetter Farbe, so daß hier also offenbar eine Aurinbildung stattfindet. Die Reaktion scheint indessen nicht glatt zu verlaufen und wurde nicht weiter verfolgt, weil die entsprechende Reaktion mit Anilin sehr leicht vor sich geht und zu dem äußerst charakteristischen, kristallisierten Pikrat des Triphenylrosanilins führt.

Erwärmt man das Trichlortriphenylcarbinol mit einem Gemisch von 1 Tl. salzsaurem Anilin und 2 Tln. Anilin auf dem Wasserbade, so färbt sich die Masse erst grün und später blau. Schneller verläuft die Reaktion bei 140⁰. Nach Verjagen des Anilins durch Zusatz von Natronlauge und Ausdampfen zeigt der Rückstand, in Benzol gelöst, auf Zusatz einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol die äußerst charakteristische Reaktion des Triphenylrosanilins, welche in der fünften Mitteilung [1]) ausführlich beschrieben worden ist. Da Anilin auf Chlorbenzol ohne Wirkung ist, erklärt sich diese Reaktion nur durch die dreifache Wiederholung einer chinoiden Umlagerung, etwa folgendermaßen:



Anilinblau

p-Trichlortriphenylmethylchlorid.

Das p-Trichlortriphenylcarbinol wird mit etwa 10 Tln. Chloracetyl eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht und das Acetylchlorid dann verjagt. Den Rückstand kristallisiert man aus Ligroin um, worin das Chlorid noch leichter löslich ist als das Carbinol. Es kristallisiert in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 113⁰ und ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich. Analytisch wurde nur das labile Chlor bestimmt und zwar durch Lösen in Alkohol-Äther und Fällen des Chlorsilbers mit alkoholischem Silbernitrat. Es wurde darauf Wasser hinzugesetzt und das Chlorsilber schließlich mit Äther-Alkohol ausgewaschen.

0,3017 g Substanz: 0,1136 g AgCl.

$C_{19}H_{12}Cl_3 . Cl$. Ber. Cl 9,29. Gef. Cl 9,30.

Versetzt man eine Chloroform- oder Benzollösung des Chlorids mit Zinntetrachlorid, so fällt das Doppelsalz sofort in salmiakähnlichen

[1]) Ber. 37, 2872 [1904].

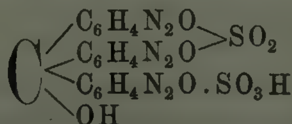
Kristallen aus, die der Chromsäure ähnlich sehen und eine rote Farbe mit blauer Oberflächenfarbe zeigen. Wasser zersetzt diese Verbindung augenblicklich.

p-Trijodtriphenylcarbinol.

Die Darstellung dieser Verbindung nach der Grignardschen Methode gelingt nicht, weil das Magnesium sich in der ätherischen Lösung des p-Dijodbenzols mit einer öligen Schicht bedeckt, welche die weitere Einwirkung des Metalles verhindert. Dagegen gelingt der Ersatz der drei Aminogruppen in dem Pararosanilin durch Jod, wenn man das isolierte Diazoniumsulfat auf Kaliumtrijodid einwirken läßt.

Darstellung des Tridiazoniumsulfats des Pararosanilins. Zur Darstellung des Sulfats nach der Methode von Knoevenagel muß man anstatt des Äthylalkohols Methylalkohol anwenden, weil die Zwischenprodukte der Reaktion in ersterem so unlöslich sind, daß eine vollständige Diazotierung verhindert wird. 10 g Pararosanilin werden mit 300 g Methylalkohol übergossen und 80 g konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlung allmählich zugesetzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur setzt man 40 g Amylnitrit auf einmal hinzu und sorgt dafür, daß die Temperatur nicht über 25° steigt. Nach einer Stunde etwa beginnt die Ausscheidung des Diazoniumsalzes in kurzen, dicken, verwachsenen Prismen. Da das Sulfat in Methylalkohol ziemlich leicht löslich ist, setzt man noch das gleiche Volumen Äthylalkohol in kleinen Portionen hinzu, indem man immer wartet, bis die entstandene, durch Abtropfen verursachte Trübung sich in Kristalle verwandelt hat. Die Operation erfordert etwa 2 bis 3 Stunden und wird zweckmäßig in einer dickwandigen Flasche mit weiter Öffnung vorgenommen, weil die Kristalle oft fest an den Wandungen haften. Die Substanz wird darauf abgesaugt und erst mit Äthylalkohol, dann mit Äther gewaschen.

Das so dargestellte Tridiazoniumsulfat stellt ein gelblich weißes, ganz trockenes Kristallpulver dar, welches an der Luft nicht zerfließt und sich im trockenen Zustande länger als eine Woche unverändert aufbewahren läßt. Das Salz ist nicht explosiv und verpufft bei Berührung mit einem glimmenden Span wie Schießpulver, aber ohne Feuererscheinung unter Erzeugung eines weißen Rauches von Schwefelsäure und Hinterlassung einer voluminösen, metallisch grünglänzenden Masse, die sich leicht mit roter Farbe in Wasser löst und ihrem Verhalten nach wahrscheinlich eine Sulfosäure des Aurins ist. In Wasser löst sich das Diazoniumsulfat in jedem Verhältnis, die verdünnte Lösung färbt sich beim Erhitzen orange und scheidet dann unter Gasentwickelung konzentrisch gruppierte Nadeln von anscheinend reinem Aurin ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ: 20 g Sulfat aus 10 g Rosanilin. Das Tridiazoniumsulfat des Rosanilins hat folgende Zusammensetzung:



0,3010 g Substanz: 0,2630 g SO_4Ba. — 0,2975 g Substanz: 0,2584 g SO_4Ba.
$C_{19}H_{14}O_9N_6S_2$. Ber. S 11,99. Gef. S 11,95, 11,88.

Darstellung des p-Trijodtriphenylcarbinols. Wenn man die Lösung des Diazoniumsulfats nach dem üblichen Verfahren in eine auf 40° erwärmte Jodkaliumlösung gießt, verläuft die Reaktion zwar anscheinend regelmäßig, beim Verarbeiten der ausgeschiedenen, pulverförmigen, braunen Masse resultiert aber nur ein Produkt, aus dem nichts Kristallisierbares erhalten werden konnte. Die Überlegung, daß eine Verlangsamung des Verlaufes der Reaktion bei der komplizierten Natur des Moleküls günstig wirken würde, gab Veranlassung, anstatt des Kaliumjodides das Trijodid anzuwenden, weil die Perjodide der Diazoniumverbindungen beständiger sind als die einfachen. In der Tat gelangt man auf diesem Wege zum Ziele.

Eine Lösung von 20 g des Diazoniumsulfats in wenig Wasser wird in eine mit 60 g Jod versetzte Lösung von 40 g Jodkalium in 40 g Wasser, welche sich in einem Zweiliterkolben befindet, unter Umschwenken und Eiskühlung eingetragen. Darauf wird ein Dampfstrom in den Kolben eingeleitet, wodurch die entstandene, metallisch graue, schwammige Masse unter allmählicher Gasentwickelung in ein dunkeles, schweres Öl verwandelt wird, das beim Erkalten zu einem schweren, harten Kuchen erstarrt. Wegen der großen Menge des mit dem Dampfe übergehenden Jods ist ein weites Kühlrohr erforderlich. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Äther gelöst, mit Bisulfit und Natronlauge gewaschen. Was die Reindarstellung des Trijodtriphenylcarbinols betrifft, so kann dieselbe durch wiederholtes Umkristallisieren aus Holzgeist unter Anwendung von Tierkohle erfolgen, indessen ist dieses Verfahren mit so großen Verlusten verknüpft, daß ich noch mit Versuchen zur Verbesserung der Reinigungsmethode beschäftigt bin[1]).

Aus Holzgeist kristallisiert die Substanz in langen, farblosen Nadeln oder Prismen, die Kristallmethylalkohol enthalten, der schon an der Luft allmählich entweicht. Ebenso kristallisiert es aus Benzol in Verbindung mit dem Lösungsmittel in dicken Prismen. Am besten erhält man Kristalle der reinen Substanz, wenn man eine ätherische Lösung der von Benzol oder Methylalkohol befreiten Kristalle mit Ameisensäure vom spezifischen Gewicht 1,20 im Überschuß versetzt und den Äther abdestilliert. Das Trijodtriphenylcarbinol wird so in Form farbloser, fast quadratischer Tafeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 162 bis 163°.

0,1783 g Substanz: 0,2348 g CO_2, 0,0388 g H_2O.

Die Jodbestimmung wurde durch Glühen mit Soda ausgeführt.

0,1957 g Substanz: 0,2152 g AgJ. — 0,2211 g Substanz: 0,2425 g AgJ.

$C_{19}H_{13}OJ_3$. Ber. C 35,92, H 2,05, J 59,51.
Gef. „ 35,91, „ 2,41, „ 59,42, 59,26.

Von den Salzen des Trijodtriphenylcarbinols ist das Sulfat besonders charakteristisch. Man erhält es am schönsten kristallisiert, wenn man die Lösung des Carbinols in Jodmethyl mit einer etwa entsprechenden Menge konzentrierter Schwefelsäure verrührt. Es scheiden sich dann metallisch grünglänzende Kristalle aus, die dem Fuchsin zum Ver-

[1]) Eine gute Methode zur Reinigung ist inzwischen gefunden worden.

wechseln ähnlich sehen, während die Lösung eine violette Färbung annimmt, die etwas bläulicher ist als die Fuchsinlösung. Übrigens gelingt die Darstellung des kristallisierten Sulfats ebensogut in Chloroform, Benzol und in jedem ähnlichen Lösungsmittel. Was die Zusammensetzung dieses Sulfats und der anderen, in dieser Abhandlung erwähnten Salze betrifft, so wird darüber in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Zum Nachweis, daß auch bei der Bildung des so intensiv gefärbten Sulfates des Trijodtriphenylcarbinols keine chinoide Umlagerung stattfindet, wurde genau ebenso verfahren, wie bei der entsprechenden Chlorverbindung. 0,1 g Substanz mit 0,2 g Silbernitrat in 25 proz. Schwefelsäure zusammengebracht, bildeten nach 24 stündigem Stehen keine Spur von Jodsilber, während das Trijodtriphenylcarbinol vollständig unverändert wiedergewonnen werden konnte. Das Silbersalz wurde in diesem Falle mit Ammoniak in Lösung gebracht.

Merkwürdigerweise wird das Trijodtriphenylcarbinol beim Erhitzen mit Bernsteinsäure nicht in eine aurinartige Substanz verwandelt, während die Einwirkung von Anilin und salzsaurem Anilin genau wie beim Trichlorderivat unter Bildung von Anilinblau verläuft.

p-Trijodtriphenylmethylchlorid.

Darstellung wie beim Chlorid des Trichlortriphenylcarbinols angegeben. Kristallisiert am besten aus einer mit Ligroin versetzten Chloroformlösung. Kleine, diamantglänzende Prismen, Schmelzpunkt 180° unter Zersetzung.

Die Bestimmung des labilen Chlors erfolgte wie oben angegeben.

0,3725 g Substanz: 0,0840 g AgCl.

$C_{19}H_{12}J_3 . Cl$. Ber. Cl 5,40. Gef. Cl 5,57.

Zinntetrachlorid bewirkt in der Chloroform- oder Benzollösung des Chlorids die Fällung eines roten Kristallpulvers, welches grünen Metallglanz zeigt. Die Flüssigkeit nimmt dabei Fuchsinfarbe an. Das Doppelsalz wird von Wasser sofort zersetzt.

Zum Schluß sage ich Herrn Dr. Richard Hallensleben, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit auf das trefflichste unterstützt hat, meinen besten Dank.

---

278. Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

Achte Mitteilung.

(München; Ber. 38, 1156 [1905].)

Nachträge und Ergänzungen zur siebenten Mitteilung.

Die Salze der Trihalogenderivate des Triphenylcarbinols.

Der Beweis, daß die gefärbten Salze des Triphenylcarbinols keine chinoide Gruppe enthalten, stützte sich nach der siebenten Mitteilung

darauf, daß die Sulfate der p-Trihalogenderivate in Eisessiglösung an Silbersalze kein Halogen abgeben. Eine genauere Untersuchung dieser Sulfate war daher notwendig.

Die Ermittelung ihrer Zusammensetzung bot wegen der großen Empfindlichkeit gegen Wasser einige Schwierigkeiten dar. Bringt man eine Chloroformlösung der Halogenderivate mit einer unzureichenden Menge konzentrierter Schwefelsäure unter Umschütteln zusammen, so bilden sich zwar sehr schöne Kristalle der Sulfate, es ist aber nicht möglich, dieselben auf mechanischem Wege von anhaftender verdünnter Schwefelsäure zu befreien. Als einziges Lösungsmittel, welches die Salze nicht zersetzt, erwies sich das Chloral, das zugleich den Vorteil hat, alles Wasser zu binden, da das Chloralhydrat auffallenderweise nicht auf die Sulfate einwirkt. Zusatz von Chloroform scheidet dieselben in schönen, intensiv gefärbten Kristallen ab, welche die Zusammensetzung $C_{19}H_{12}Cl_3 . SO_4H + SO_4H_2$ und ebenso $C_{19}H_{12}J_3 . SO_4H + SO_4H_2$ besitzen. Da bei der Darstellung immer ein Überschuß des Carbinols angewendet wurde, ist die Bildung solcher übersauren Salze im ersten Augenblick befremdend, läßt sich aber folgendermaßen erklären. Die konzentrierte Schwefelsäure enthält nach Analogie mit dem Wasser nicht einfache, sondern wahrscheinlich Doppelmoleküle im Assoziationszustande. Treffen nun so überaus schwach basische Körper, wie die Trihalogentriphenylcarbinole, mit dem Doppelmolekül zusammen, so vermag die schwache Base nicht den Assoziationszustand zu überwinden, und es bildet sich ein Salz des Doppelmoleküls Schwefelsäure. Der Grund der Bildung übersaurer Salze, welche man auch bei ähnlichen schwachen Basen, dem Dibenzalaceton, Oxoniumverbindungen usw. beobachtet hat, liegt also nicht in der Natur der Base, sondern vielmehr in der Beschaffenheit der konzentrierten Säure. Da es eine Nomenklatur für derartige Salze nicht gibt, schlage ich vor, die im zweiten Grade assoziierte Schwefelsäure „Dimolschwefelsäure" zu nennen, da der Name „Dischwefelsäure" schon vergeben ist. Die eben besprochenen Salze würde man daher als Trihalogentriphenylmethyldimolsulfate zu bezeichnen haben.

Mit überschüssiger Säure geben sowohl starke wie schwache Basen übersaure Salze, vgl. z. B. das Kleesalz, die Salze des Dibenzalacetons und verwandte Substanzen[1]) sowie die Oxoniumsalze von Mc. Intosh und Archibald[2]); das Charakteristische für ganz schwache Basen ist aber der Umstand, daß diese Erscheinung auch bei Überschuß an Base eintritt. Es ergibt sich hieraus der anscheinend paradoxe Satz, daß unter Umständen die schwache Base mehr Säure aufzunehmen imstande ist, als die starke.

Da die Konstitution der Sulfate der halogenhaltigen Triphenyl-

---

[1]) Hoogewerff und van Dorp, Chem. Centralblatt 1903, II, 284. — [2]) Journ. chem. soc. 85, 919; Chem. Centralblatt 1904, II, 585.

carbinole die Grundlage der Carboniumtheorie bildet, erscheint es zweckmäßig, die Einwendungen zu diskutieren, welche man gegen die Auffassung derselben als Substanzen von der Formel eines Esters und dem Charakter eines Salzes machen kann.

Die Auffassung derselben als chinoide Verbindungen erscheint nach dem Verhalten gegen Silbersalze ausgeschlossen. Dagegen könnte man sie als Oxoniumsalze, oder nach Zincke[1]) als Molekularverbindungen betrachten, da die Analyse bei dem hohen Molekulargewichte und der Empfindlichkeit der Substanz gegen Feuchtigkeit nicht entscheiden kann, ob sie ein Molekül Wasser mehr oder weniger enthält. Hiergegen spricht aber ganz entschieden das Verhalten der Sulfate gegen Alkohol, von dem sie augenblicklich und in der Kälte zum größten Teil in die Carbinoläthyläther verwandelt werden.

Die Sulfate des Triphenylcarbinols und der Trianisylcarbinole.

Das Sulfat des Triphenylcarbinols konnte nur als ein orangefarbenes Öl erhalten werden, welches nicht zum Kristallisieren zu bringen war; ebensowenig gelang dies bei dem blauvioletten Sulfat des o-Trianisylcarbinols, dagegen sind die schwefelsauren Salze des p- und m-Trianisylcarbinols sehr schöne Verbindungen. Das p-Trianisylcarbinol liefert zwei Salze. Mit Chloral und Essigäther erhält man das in orangegelben Nadeln kristallisierende Salz $C_{22}H_{21}O_3 . SO_4H + SO_4H_2$, mit Chloroform allein Nadeln von der Farbe der Chromsäure und der Zusammensetzung $2[C_{22}H_{21}O_3 . SO_4H] + SO_4H_2$. Das erstere entspricht den Salzen der Trihalogenverbindungen, das letztere ist wahrscheinlich ein Doppelsalz von der Formel $[C_{22}H_{21}O_3 . SO_4H] + [C_{22}H_{21}O_3 . SO_4H + SO_4H_2]$, da Baeyer und Villiger dasselbe Salz mit einem Gemisch von Eisessig und 28 proz. Schwefelsäure erhalten haben, und es daher nicht wahrscheinlich ist, daß es sich von einer Trimolschwefelsäure ableitet. Die Bildung eines Salzes von dieser Zusammensetzung hat nichts Auffallendes, da Baeyer und Villiger[2]) schon beim Dianisalaceton ein solches beobachtet haben.

Von dem m-Trianisylcarbinol wurde mit Chloral und Essigäther nur das aus 2 Mol. Carbinol und 3 Mol. Schwefelsäure gebildete Salz in bordeauxroten Nadeln erhalten. Gegen Alkohol verhalten sich diese p- und m-Verbindungen verschieden, indem erstere davon ohne Veränderung aufgenommen, letztere dagegen entfärbt wird. Da die Anhänger der chinoiden Theorie hierin einen Beweis erblicken könnten, daß bei der Bildung des Sulfates der p-Verbindung eine chinoide Umlagerung eintritt, möchte ich auf die dem Potenzengesetz zugrunde liegende Tabelle[3]) hinweisen, aus der klar und deutlich hervorgeht, daß

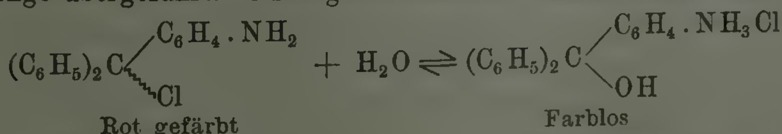
[1]) Ber. 38, 756 [1905]. — [2]) Ber. 35, 1192 [1902]. — [3]) Ber. 35, 3021 [1901].

die starke Basicität der Triparaverbindung nicht auf die Entstehung einer chinoiden Gruppe zurückzuführen ist. Die Basicität der Mono-para-, Dipara- und Tripara-Verbindungen verhält sich nämlich hiernach wie 6,3 : 34 : 286. Ein solches Verhältnis ist nur denkbar, wenn alle Anisylgruppen gleichmäßig zur Basicität beitragen, was bei der Annahme einer chinoiden Gruppe unmöglich ist. Alle Salze der Anisylcarbinole sind daher nicht chinoid.

An diese Betrachtungen habe ich noch folgende Berichtigungen anzuknüpfen. Baeyer und Villiger haben in der ersten Mitteilung S. 1192 [1]) gesagt, daß sich aus der Zusammensetzung des Sulfates des Dianisalacetons $2\,C_{19}H_{18}O_3 + SO_4H_2$ ergebe, daß bei der Salzbildung auch die Sauerstoffatome der Anisylgruppe beteiligt seien. Diese Annahme ist nicht mehr zutreffend, seitdem gezeigt worden ist, daß auch die sauerstofffreien Halogenderivate des Triphenylcarbinols übersaure Salze bilden. Was die Bildung von Salzen mit verschiedenem Säuregehalt betrifft, so wird dies vermutlich eine Folge der Kristallisationskraft sein, welche, wie aus dem Obigen hervorgeht, in dieser Gruppe ganz außerordentlich verschieden ist. Ein Versuch, in dieser Richtung weiter vorzugehen, erscheint daher vorläufig aussichtslos.

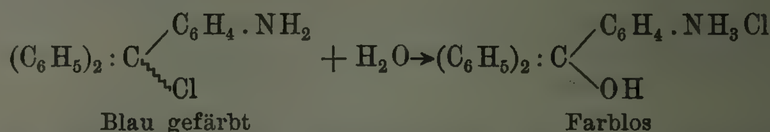
Ferner haben dieselben in der sechsten Mitteilung, S. 3192 [2]), die Ansicht ausgesprochen, daß die vorübergehende Blaufärbung, welche bei der Salzbildung des o-Aminotriphenylcarbinols beobachtet wird, auf der Bildung einer o-chinoiden Gruppe beruhe. Dieser Schluß ist jetzt auch nicht mehr unanfechtbar, da die Carboniumtheorie das Verhalten des o-Aminotriphenylcarbinols viel besser erklärt.

Dem Potenzengesetz liegt nämlich die Annahme zugrunde, daß positive Gruppen, welche in die Phenylreste des Triphenylcarbinols eingeführt werden, ihre Positivität auf die vierte Valenz des Methylkohlenstoffs übertragen. Betrachtet man nun das Verhalten des p-Aminotriphenylcarbinols gegen Säuren, welches in der vierten Mitteilung, S. 600 [3]), geschildert ist, so ergibt sich, daß die Basicität der Aminogruppe einerseits, und die durch chemische Induktion erregte Basicität der Methylgruppe andererseits sich gerade die Wage halten. Das salzsaure Salz, welches eigentlich farblos sein sollte, ist orange gefärbt, weil ihm das orange gefärbte Carbinolsalz beigemengt ist, das seine Färbung dem Umstande verdankt, daß die stark positive Aminogruppe die vierte Valenz des Methylkohlenstoffs in eine Carboniumvalenz verwandelt. Andererseits wird das rote Carbinolchlorid durch Wasser in dieses selbe Gemenge übergeführt. Es liegt hier also ein umkehrbarer Prozeß vor:



[1]) Bd. II, S. 869 dieser Sammlung. — [2]) Bd. II, S. 967 dieser Sammlung. — [3]) Bd. II, S. 923 dieser Sammlung.

Da nun die Methoxylgruppe in der Orthostellung ungefähr dreimal schwächer wirkt als in der Parastellung, so wird dies auch bei der Aminogruppe der Fall sein. Folglich wird die Aminogruppe des o-Aminotriphenylcarbinols sehr viel positiver sein, als die durch ihre induzierende Wirkung erregte Valenz des Methylkohlenstoffs, woraus hervorgeht, daß ein blaues Carboniumsalz nur vorübergehend existieren kann, weil die Salzsäure mit der Aminogruppe verbunden bleibt. Die Reaktion ist also in der Orthoreihe nicht umkehrbar, sondern vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Die Anwendung dieser Betrachtungen auf die Fuchsinfarbstoffe liegt so nahe, daß ich an dieser Stelle nicht darauf einzugehen brauche.

Über Halochromie und Idiochromie.

Baeyer und Villiger haben in der zweiten Mitteilung, S. 3014 [1]), die früher gegebene Definition der Halochromie umgeändert, indem sie die farberzeugende Eigenschaft nicht mehr dem ganzen Molekül Triphenylmethan, sondern dem durch Ablösung des Methanwasserstoffs entstehenden Ion — dem Triphenylmethyl — zugeschrieben haben. Da sie sich seitdem über den Begriff „Halochromie" nicht mehr geäußert haben, ist es an der Zeit, darauf hinzuweisen, daß der Ausdruck „Halochromie" in dem neuen Sinne ein außerordentlich zweckmäßiger ist. Die Färbung wird durch die Salzbildung hervorgerufen und verschwindet, wenn die Verbindung aufhört, ein Salz zu sein. Man kann nach den Auseinandersetzungen in der siebenten Mitteilung die gefärbten Kohlenstoffverbindungen in zwei Klassen teilen, nämlich in halochrome, wie die Salze des Triphenylcarbinols und seiner Derivate, und in idiochrome, welche an und für sich gefärbt sind, wie das Fuchson, Aurin, Homolkas Base usw. Die Anwendung dieser Ausdrücke ist sehr bequem. Anstatt zu sagen, es ist zweifelhaft, ob die Rosanilinfarbstoffe die Rosenstiehlsche oder die chinoide Formel besitzen, würde man die Wahl zwischen der halochromen oder idiochromen Formel frei lassen.

Über die Aktivität des Hydroxyls im Triphenylcarbinol.

Über diesen Gegenstand haben Baeyer und Villiger in der zweiten Mitteilung eine ausführliche Untersuchung angestellt, ohne daß sie imstande gewesen wären, eine genügende Erklärung beizubringen. Von dem jetzt gewonnenen Standpunkt ist dies aber ein leichtes. Das Triphenylcarbinol ist nur in saurer Lösung aktiv, es liegt also nahe,

---

[1]) Bd. II, S. 879 dieser Sammlung.

daß die Aktivität einer Carboniumvalenz zukommt. Sowie sich infolge der Wirkung einer Säure eine solche bildet, zeigt sie ihre eigentümliche Fähigkeit, Wasserstoff, Bisulfit und andere Substanzen zu addieren. Sie verhält sich darin also wie eine Doppelbindung, obgleich sie eine einfache Bindung ist. Man kann also sagen: „Die Carboniumbindung ist eine einfache Bindung vom Charakter einer Doppelbindung.“ Das einfachste Beispiel ist dafür die Reduktion des Triphenylcarbinols zu Triphenylmethan in Eisessiglösung:



$$(C_6H_5)_3C \sim O.CO.CH_3 + H_2 = (C_6H_5)_3C.H + C_2H_4O_2.$$

Experimentelles.

Reinigung des rohen p-Trijodtriphenylcarbinols.

Das nach der siebenten Mitteilung gewonnene Rohprodukt enthält zwei Verunreinigungen, eine von harziger Beschaffenheit und kristallisierende, gelbe Azoverbindungen. Von dem Harze wird das Rohprodukt befreit durch Auflösen in Benzol und fraktioniertes Fällen mit Ligroin, welches das Harz zuerst ausfällt. Das durch Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin gereinigte Produkt wird durch Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholisch-ätherischer Lösung bei gelinder Wärme von den Azoverbindungen befreit, welche hierbei in Amidoverbindungen übergehen. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Substanz fast farblos aus und braucht nur noch in der beschriebenen Weise mit Äther und Ameisensäure behandelt zu werden, um vollständig rein zu sein. Ein Kriterium für die Reinheit ist die Farblosigkeit und die regelmäßige Kristallform der aus Ameisensäure abgeschiedenen Substanz, ferner der Schmelzpunkt 162 bis 163°. Die Ausbeute beträgt das gleiche Gewicht von dem angewendeten Rosanilin.

Sulfate des p-Trichlor- und Trijodtriphenylcarbinols.

Trichlorverbindung: Die durch Eintragen von konzentrierter Schwefelsäure in die Chloroformlösung des Trichlortriphenylcarbinols erhaltenen Kristalle können wegen ihrer außerordentlich großen Empfindlichkeit gegen die Feuchtigkeit der Luft nicht durch Auftragen auf Tonplatten von anhaftender, mehr oder weniger mit Wasser verdünnter Schwefelsäure befreit werden. Zur Entfernung der unverbundenen Schwefelsäure bedient man sich am besten des Chlorals, welches bei Überschuß des Carbinols das vorhandene Wasser unter Bildung von Chloralhydrat aufnimmt, das, einmal gebildet, nicht wieder Wasser an das Sulfat abgibt. Da das Chloral außerdem das Sulfat auflöst, hat man den Vorteil, die Bildung des Sulfates bei einem Überschuß von Carbinol vornehmen zu können, was nach den obigen Auseinandersetzungen von theoretischem Interesse ist. Zur Darstellung des Sulfates wurde folgendermaßen verfahren.

2 g Trichlortriphenylcarbinol wurden in wenig Chloral gelöst und zu einer Mischung von 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mit wenig Chloral hinzugesetzt. Dieser Menge Schwefelsäure entspricht ungefähr 0,75 g Carbinol, berechnet für die gefundene Zusammensetzung des Sulfates. In der Chlorallösung war also beinahe die dreifache Menge des erforderlichen Carbinols enthalten. Die Schwefelsäure löst sich nun beim Umschütteln vollkommen auf; Zusatz des gleichen Volumens Chloroform zu der tief orangefarbenen Flüssigkeit bewirkt nach einiger Zeit die Ausscheidung des Sulfates in Form von prachtvollen, braunen Prismen oder Nadeln mit schwach grünlich-blauer Oberflächenfarbe.

Von Wasser werden die Kristalle augenblicklich zersetzt unter Rückbildung des Carbinols. Alkohol entfärbt augenblicklich, aber unter Bildung des Carbinoläthyläthers.

Zur Analyse wurden die Kristalle mit Chloroform gewaschen und im Vakuumexsiccator über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Etwa beigemengtes Chloralhydrat verflüchtigt sich hierbei mit Leichtigkeit. Da Wasser das Sulfat schlecht benetzt, wurde letzteres mit Alkohol übergossen, Wasser hinzugesetzt und filtriert. Im Filtrat wurde dann die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.

0,6572 g Substanz: 0,5573 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{12}Cl_3 . SO_4H + SO_4H_2$. Ber. SO_4H_2 36,24. Gef. SO_4H_2 35,49.

Trijodverbindung: Das Sulfat wurde ebenso dargestellt wie das der Trichlorverbindung, nur ist dabei zu beachten, daß es im Chloral schwer löslich ist und deshalb bei Anwendung von wenig Chloral schon ohne Chloroformzusatz teilweise auskristallisiert. Das Sulfat scheidet sich aus der Flüssigkeit in salmiakähnlichen, unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte braunen Kristallen aus, die einen sehr starken, grünen Metallglanz besitzen. Die Lösung ist violett gefärbt, etwas bläulicher als Fuchsin. Im übrigen verhält sich das Sulfat genau wie das vorige. Die Analyse ergab ebenfalls dieselbe Zusammensetzung.

0,3757 g Substanz: 0,2185 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{12}J_3 . SO_4H + SO_4H_2$. Ber. SO_4H_2 24,06. Gef. SO_4H_2 24,43.

Die Zinnchloriddoppelsalze des p-Trichlor- und p-Trijodtriphenylcarbinols.

Während das Sulfat des Triphenylcarbinols bisher nicht im kristallinischen Zustande erhalten werden konnte, haben Kehrmann und Wentzel (Ber. 34, 3818 [1901]) eine prächtig kristallisierende, gelbe Zinntetrachloridverbindung des Triphenylmethylchlorids erhalten und dafür die Zusammensetzung $(C_6H_5)_3C . Cl + SnCl_4$ gefunden. Die Halogenverbindungen des Triphenylmethylchlorids liefern ebenso zusammengesetzte Doppelsalze, die sich nur durch intensivere Farbe unterscheiden.

p-Trichlorverbindung: 0,7 g von dem in der siebenten Mitteilung beschriebenen Chlorid des Trichlortriphenylcarbinols wurden in einem Scheidetrichter in trockenem Chloroform gelöst und hierzu eine Lösung von 0,3 g Zinntetrachlorid in Chloroform hinzugesetzt. Es scheidet sich die Verbindung in roten, salmiakähnlichen Kristallen aus, die eine blaue Oberflächenfarbe

besitzen. Man ließ nun die Flüssigkeit durch eine vor dem Luftzutritt geschützte Nutsche fließen, saugte ab und wusch mit Chloroform aus. Die Kristalle werden von Wasser augenblicklich zersetzt. Zur Analyse wurden dieselben bis zur Gewichtskonstanz in einem Vakuumexsiccator aufbewahrt, mit Alkohol und Äther zersetzt, darauf wurde Wasser und wenig Salzsäure zugesetzt, filtriert und im Filtrat das Zinn als Dioxyd nach Löwendahl bestimmt.

0,7102 g Substanz: 0,1640 g SnO_2.

$C_{19}H_{12}Cl_4 + SnCl_4$. Ber. Sn 18,45. Gef. Sn 18,24.

p-Trijodverbindung: Die Darstellung und Analyse erfolgte in derselben Weise. Carmoisinrotes Kristallpulver mit grünem Metallglanz.

0,8190 g Substanz: 0,1312 g SnO_2.

$C_{19}H_{12}J_3Cl + SnCl_4$. Ber. Sn 12,93. Gef. Sn 12,61.

Äthyläther des Trichlor- und Trijodtriphenylcarbinols.

Man erhält diese Äther in der gewöhnlichen Weise durch Erwärmen der Chloride mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat.

Äthyläther der Chlorverbindung: Kristallisiert am besten durch Fällen einer Chloroformlösung mit Äthylalkohol, in welchem er beinahe unlöslich ist. Kleine, diamantglänzende Prismen mit schiefen Endflächen. Schmelzpunkt 182°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol.

0,2255 g Substanz gaben, mit Soda im Rohr geglüht[1]), 0,2465 g AgCl.

$C_{21}H_{17}OCl_3$. Ber. Cl 27,18. Gef. Cl 27,03.

Äthyläther der Jodverbindung: Löslichkeit wie bei der vorigen Substanz. Kleine, weiße Prismen, die an den Enden zugespitzt sind. Schmelzpunkt 223°.

0,2176 g Substanz: 0,2305 g AgJ.

$C_{21}H_{17}OJ_3$. Ber. J 57,18. Gef. J 57,24.

Auffällig ist, daß der Schmelzpunkt der halogenhaltigen Äther soviel höher liegt, als der der Carbinole, während beim Triphenylcarbinol das Umgekehrte der Fall ist.

	Triphenylcarbinol	Trichlorcarbinol	Trijodcarbinol
Carbinol	159°	98—99°	162—163°
Äthyläther . . .	83°	182°	223°

Der physikalische Charakter der p-Verbindungen kommt daher in den Äthern zum Ausdruck, während dies in den Carbinolen nicht der Fall ist.

Schließlich ist noch die reichliche Bildung der Ätherarten bei dem Behandeln der Sulfate mit Alkohol hervorzuheben. Die Sulfate der Trichlorverbindung und der Trijodverbindung liefern beim Übergießen

[1]) Diese Methode ist der üblichen Kalkmethode zur Bestimmung der Halogene weit vorzuziehen.

mit Alkohol sofort in der Kälte unter vollständiger Entfärbung die Äther, welche mit den oben beschriebenen in jeder Beziehung identisch waren.

Sulfate des p-Trianisylcarbinols.

p-Trianisylmethyldimolsulfat. 1 g p-Trianisylcarbinol wurde in wenig Chloral gelöst und zu einer Mischung von 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und ungefähr ebensoviel Chloral, die durch Umschütteln hergestellt war, hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei orange unter Abscheidung von öligen Tropfen, die sich auf Zusatz von Essigester lösen. Fügt man nun mehr Essigester hinzu, so scheidet sich das Sulfat nach einiger Zeit in orangegelben Nadeln aus, die abfiltriert, mit Essigester gewaschen und im Vakuum über Natronkalk getrocknet wurden. Zur Analyse löst man die Kristalle in Alkohol auf, setzt Wasser hinzu, filtriert von dem ausgeschiedenen Carbinol und bestimmt die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise.

0,2739 g Substanz: 0,2358 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{21}O_3 . SO_4H + SO_4H_2$. Ber. SO_4H_2 37,15. Gef. SO_4H_2 36,02.

Alkohol löst das Salz mit orangegelber Farbe, welche auf Wasserzusatz infolge von Hydrolyse verschwindet. An der Luft färbt sich das Salz sofort rot, wahrscheinlich unter Bildung des folgenden schwefelsäureärmeren Salzes. Salz: $(C_{22}H_{21}O_3 . SO_4H)_2 + SO_4H_2$.

Eine Lösung von 0,5 g Substanz in Chloroform wird zu einer Mischung von 3 Tropfen Schwefelsäure mit Chloroform hinzugefügt, das Salz scheidet sich augenblicklich in carmoisinroten Kristallen ab, die luftbeständig sind. Zur Analyse wurden sie wie oben behandelt.

0,3535 g Substanz: 0,2625 g $BaSO_4$.

$(C_{22}H_{21}O_3 . SO_4H)_2 + SO_4H_2$. Ber. SO_4H_2 30,72. Gef. SO_4H_2 31,08.

Sulfat des m-Trianisylcarbinols.

Von der m-Verbindung wurde nur das Salz $(C_{22}H_{21}O_3 . SO_4H)_2 + SO_4H_2$ beobachtet. Darstellung mit Chloral und Essigester, wie oben beschrieben. Bordeauxrote Nadeln, ziemlich beständig an der Luft, von Alkohol augenblicklich entfärbt.

0,3100 g Substanz: 0,2278 g $BaSO_4$.

$(C_{22}H_{21}O_4 . SO_4H)_2 + SO_4H_2$. Ber. SO_4H_2 30,72. Gef. SO_4H_2 30,75.

Herr Dr. Richard Hallensleben hat mich auch bei dieser Arbeit auf das trefflichste unterstützt.

XVI.

ABHANDLUNGEN VERMISCHTEN INHALTS ÜBER SUBSTANZEN AUS DER AROMATISCHEN GRUPPE.

---

7. Sur un nouveau dérivé de l'acide picrique.

(Gent; Bull. de l'académie royale de Belgique [2] 7, No. 8 [1859].)

M. Carey Lea a publié, dans le journal de Silliman (novembre 1858 [1]), un travail sur l'acide picrique dans lequel il annonce que cet acide se transforme en acide picramique sous l'influence du cyanure de potassium. La réaction du cyanure de potassium sur l'acide picrique a été observée pour la première fois par M. Schlieper: c'est sur l'invitation de ce chimiste que j'en ai entrepris l'étude. J'ai reconnu bientôt que le produit qui prend naissance n'est pas de l'acide picramique, comme le dit M. Carey Lea, mais bien un corps nouveau, restant combiné au potassium du cyanure employé.

En présence d'une solution concentrée d'un cyanure alcalin, l'acide picrique est vivement attaqué; il se développe considérablement de chaleur; le mélange devient rouge brun, s'épaissit et finit par dégager de l'ammoniaque.

Si, au contraire, le cyanure est en solution diluée, la réaction s'accomplit encore, mais cette fois-ci sans dégagement appréciable de chaleur. Le liquide rougit et dépose, au bout de 12 heures, un précipité rouge, volumineux, formé de petites aiguilles microscopiques. Ce précipité cristallin constitue le nouveau corps en question.

Pour l'obtenir toujours identique à lui-même, voici les conditions que je crois les plus convenables: on dissout un équivalent de picrate de soude dans quarante fois son poids d'eau, et on y ajoute une solution d'au moins trois équivalents de cyanure de potassium. Le liquide, qui se remplit immédiatement de petits cristaux de picrate de potasse, rougit après quelques minutes, et fournit, après 12 heures de dépôt, un volumineux précipité rouge et cristallin. Ce corps, insoluble dans une solution de cyanure de potassium, se dissout un peu dans l'eau, surtout à chaud, et s'en sépare, par le refroidissement, sous la forme de cristaux opaques doués d'un éclat métallique vert foncé qui donne une poudre rouge-brun.

---

[1]) Répertoire de chimie, par A. Wurtz, mars 1859.

Ces cristaux soumis à l'analyse ont donnée les résultats suivants:

	Expérience		Calcul $C_{16}H_2N_5KO_{10}$
Carbone	33,10	33,15	33,4
Hydrogène	0,92	0,98	0,7
Azote	24,1	—	24,4
Potassium	13,6	—	13,6
Oxygène	—	—	—

Si la formule:



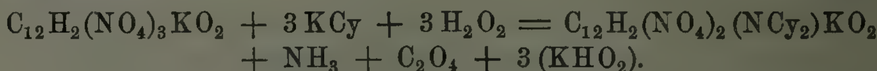
$$C_{16}H_2N_5KO_{10}$$

représente en réalité la composition de ce sel de potasse, ce qui cependant devra être vérifié par l'analyse d'autres sels du même acide, elle est dans un rapport très-simple avec la formule de l'acide picramique. Ce corps, on le sait, est considéré comme de l'acide picrique, dans lequel le groupe NO_4 est remplacé par NH_2. Dans l'acide du nouveau sel, NCy_2 prendrait la place de NH_2. Je propose donc de donner au sel analysé le nom de picrocyamate de potasse.

On aurait ainsi:

Picrate de potasse	$C_{12}H_2(NO_4)_2(NO_4)KO_2$
Picramate de potasse . . .	$C_{12}H_2(NO_4)_2(NH_2)KO_2$
Picrocyamate de potasse. .	$C_{12}H_2(NO_4)_2(NCy_2)KO_2$

Dans ce cas, la formation du picrocyamate peut s'expliquer de la manière suivante:



$$C_{12}H_2(NO_4)_3KO_2 + 3\,KCy + 3\,H_2O_2 = C_{12}H_2(NO_4)_2(NCy_2)KO_2 + NH_3 + C_2O_4 + 3\,(KHO_2).$$

Le picrocyamate de potasse détone violemment par la chaleur, en laissant un résidu charbonneux. Sa solution aqueuse maintenue en ébullition se décompose; il se produit un corps brun probablement identique à celui qui se forme par la réaction d'une solution concentrée de cyanure de potassium sur l'acide picrique et dont je n'ai pas encore achevé l'étude.

Jusqu'ici je ne suis pas parvenu à isoler l'acide picrocyamique. En effet, les acides faibles, comme l'acide acétique, ne réagissent point sur le picrocyamate de potasse; tandis que les acides forts produisent, dans sa solution, un précipité rouge brun qui ne régénère pas le sel de potasse par une addition d'alcool.

Le précipité rouge brun produit par les acides forts dans une solution de picrocyamate de potasse, est attaqué et dissous à chaud par l'acide azotique, en donnant un liquide jaune qui ne paraît pas renfermer de l'acide picrique. Par une action prolongée, ce liquide jaune fournit de l'acide oxalique.

L'acide azotique concentré et l'eau régale attaquent le picrocyamate de potasse avec beaucoup de violence.

La plupart des autres picrocyamates s'obtiennent par double décomposition. Ils sont tous des corps rouges, peu solubles dans l'eau, pré-

sentant un reflet métallique qui se produit surtout par le frottement avec un corps dur.

Le picrocyamate de baryte s'obtient en ajoutant du chlorure de baryum à une solution saturée à chaud de sel de potasse; il se dépose par le refroidissement en aiguilles dont la couleur est moins foncée que celle du sel de potasse. On peut le préparer directement en faisant réagir le cyanure de baryum sur l'acide picrique, absolument par le même moyen que j'ai décrit pour le sel de potasse. Il est moins soluble dans l'eau que ce dernier, et sa solution se décompose moins vite par l'ébullition.

Les picrocyamates solubles produisent, dans les sels d'argent, un précipité rouge très-volumineux, peu soluble dans l'eau pure et tout à fait insoluble dans l'eau contenant des traces de nitrate d'argent.

Par la dessiccation, se précipité diminue beaucoup de volume; tout à fait sec, il se présente sous la forme d'une masse amorphe douée d'un reflet métallique vert foncé. Ces corps paraît se décomposer par les lavages; du moins les produits de différentes préparations n'ont pas donné des nombres constants.

La réaction des cyanures alcalins sur l'acide picrique n'est pas un fait isolé; elle paraît avoir lieu avec d'autres corps nitrés. Ainsi l'acide binitrophénique m'a donné un corps semblable, cristallisé en mamelons rouges, qui prennent également un reflet métallique par le frottement.

J'ai l'intention d'étudier encore l'acide picrocyamique et l'action qu'exerce, en général, les cyanures sur les autres composés nitrés.

La présente note était déjà écrite depuis trois semaines, lors de la publication, dans les Annalen der Chemie und Pharmacie, tom. **110**, p. 289 (juin 1859), d'un travail de M. Hlasiwetz, sur la même substance.

Ce chimiste déduit de ses analyses une formule contenant $H_2 O_2$ de plus que celle que je viens de proposer.

Je dois faire remarquer que j'ai trouvé, dans l'analyse de plusieurs sels, un excès d'hydrogène et une quantité plus faible de carbone[1]; ce qui me paraît indiquer la présence d'une certaine quantité d'eau. Mais, me basant sur les analyses citées plus haut, j'ai cru devoir attribuer cette différence à des traces d'eau de cristallisation retenue par ces sels, lors de leur dessiccation. Plusieurs picrates présentent également la propriété de retenir fortement l'eau. J'ajouterai que, d'après mes observations, les picrocyamates sont éminemment hygroscopiques.

La formule que j'ai déduite de l'analyse des sels de potasse purifiés et desséchés avec soin me paraît d'ailleurs exprimer, d'une manière assez simple, et la réaction qui donne naissance à l'acide picrocyamique et les relations de ce corps avec l'acide picrique et l'acide picramique.

---

[1]) Deux analyses du sel de potasse, par exemple, ont donné carbone: 32,8 et 32,83; hydrogène 1,2, et 1,7, nombres qui se rapprochent de ceux calculés d'après la formule de M. Hlasiwetz (carbone 31,4).

Quoi qu'il en soit, étant pour ce moment, dans l'impossibilité absolue de continuer mes travaux, je ne puis décider laquelle des deux formules représente la composition du picrocyamate de potasse. Dès que les circonstances me permettront de reprendre mes recherches, je tâcherai d'éclairer ce point et j'aurai l'honneur de communiquer mes résultats à l'Académie.

32a. Carl Heintzel: Über das Triamidophenol und das Amidodiimidophenol.

(Berlin; Journ. f. pr. Chem. 100, 193 [1867].)

I. Einleitung.

Die Reduktion der Pikrinsäure hat die Aufmerksamkeit der Chemiker mehrfach in Anspruch genommen.

Bei Betrachtung der rationellen Formel der Säure



$$C_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)_3$$

ersieht man, daß, wenn allmählich Untersalpetersäure, $(N\Theta_2)$, durch die Amidgruppe, (NH_2), substituiert wird, drei neue Verbindungen gebildet werden können, und zwar:

1. $C_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)_2(NH_2)$, Amidodinitrophenol,
2. $C_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)(NH_2)_2$, Diamidonitrophenol,
3. $C_6H_2(H\Theta)(NH_2)_3$, Triamidophenol.

Die erste dieser drei Verbindungen wurde von Girard entdeckt und von ihm Pikraminsäure genannt.

Girard[1]) leitete in die alkoholische, mit Ammoniak gesättigte Lösung der Pikrinsäure einen Strom von Schwefelwasserstoff und erhielt nach längerer Einwirkung kleine, rote Kristalle eines Ammoniaksalzes, aus welchem mittelst Essigsäure die Pikraminsäure in roten Nadeln gewonnen wurde.

Die Bildung der Säure wird durch folgenden Prozeß bedingt:



$$C_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)_3 + 3(SH_2) = C_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)_2(NH_2) + 2(H_2\Theta) + 3S.$$

Noch einmal die Gruppe (NH_2) in diese Amidodinitrosäure zur Bildung der zweiten Reduktionsverbindung der Pikrinsäure



$$C_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)(NH_2)_2$$

einzuführen, ist bis jetzt, trotz mannigfacher Versuche, noch nicht gelungen; jedoch ist es leicht, durch Anwendung starker Reduktionsmittel dem Trinitrophenol sämtliche Untersalpetersäure zu entziehen und den Atomkomplex $(NH_2)_3$ zu substituieren.

---

[1]) Lieb. Ann. 88, 281; Journ. f. pr. Chem. 59, 142.

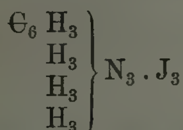
Diese vollständige Amidierung der Pikrinsäure wurde zuerst von Lautemann ausgeführt.

Lautemann[1]) brachte eine heiße, gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Wasser zu Jodphosphor. Nach stürmischer Einwirkung der Agentien setzte die Flüssigkeit beim Erkalten weiße Kristalle ab, deren Analyse die empirische Zusammensetzung



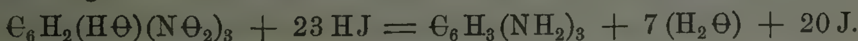
$$C_6H_{12}N_3J_3$$

ergab. Lautemann betrachtete diesen Körper als das Jodür eines Triammoniums, das er Pikrammonium nannte, stellte für die Verbindung die Formel



$$\left.\begin{matrix} C_6H_3 \\ H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3 . J_3$$

auf und glaubte die Pikrinsäure zersetzt nach der Gleichung:



$$C_6H_2(HO)(NO_2)_3 + 23\,HJ = C_6H_3(NH_2)_3 + 7\,(H_2O) + 20\,J.$$

Später zeigte Beilstein, daß auch durch Zinn und Salzsäure ein Triamidokörper aus dem Trinitrophenol entsteht.

Beilstein[2]) versetzte nach einer älteren Vorschrift von Roussin[3]) 1 Tl. Pikrinsäure mit 5 Tln. Zinn und 15 Tln. Salzsäure und erhielt nach heftiger Einwirkung ebenfalls weiße Kristalle, die, von G. Lehmann[4]) untersucht, die Zusammensetzung



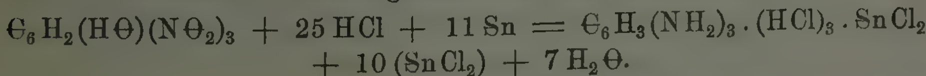
$$C_6H_{12}N_3Cl_4Sn$$

zeigten, weshalb Beilstein dieselben für nichts anderes, als eine Verbindung von chlorwasserstoffsaurem Pikramin mit Zinnchlorür ansah,



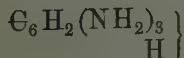
$$C_6H_3(NH_2)_3(HCl)_3(SnCl_2)$$

und die Pikrinsäure zersetzt glaubte nach der Gleichung:



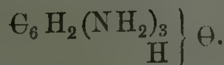
$$C_6H_2(HO)(NO_2)_3 + 25\,HCl + 11\,Sn = C_6H_3(NH_2)_3 . (HCl)_3 . SnCl_2 + 10\,(SnCl_2) + 7\,H_2O.$$

Betrachtet man nun die von Lautemann und Beilstein aufgestellten Zersetzungsgleichungen, so ergibt sich, daß, da durch Jodwasserstoff, hier durch Zinn und Salzsäure, eine sauerstofffreie Triamidoverbindung aus dem Trinitrophenol gebildet wird, welche dem Benzoltypus entspricht:



$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(NH_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\}$$

während vorher gezeigt wurde, daß durch vollständige Amidierung der Pikrinsäure ein Körper erhalten werden müßte, welcher dem Phenol analog konstituiert ist:



$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(NH_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

---

[1]) Lieb. Ann. 125, 1. — [2]) Lieb. Ann. 130, 242; Journ. f. pr. Chem. 92, 441. — [3]) Jahresber. von Will 1861, 637. — [4]) Lieb. Ann. 130, 242.

Die Bildung des Lautemannschen Pikrammoniums würde also erfolgen:

1. Durch Substitution der Untersalpetersäure $(N\Theta_2)_3$ in der Pikrinsäure durch den Atomkomplex $(NH_2)_3$.

2. Durch Reduktion der Hydroxylgruppe $(H\Theta)$.

Beachtet man aber die Tatsachen, daß Jodwasserstoffsäure und Phenylalkohol kein Benzol liefern, daß die Oxysäuren[1]) der aromatischen Gruppe durch dieses Reagens nicht reduziert werden, so muß diese Reduktion der Hydroxylgruppe als eine sehr auffallende Reaktion angesehen werden.

Immerhin war es jedoch noch möglich, daß der Jodphosphor auf die Pikrinsäure in derselben Weise einwirke, wie der Chlorphosphor; daß sich, wie dort Pikrylchlorid, hier Pikryljodid bilde, und daß in diesem Pikryljodid durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Jod durch Wasserstoff substituiert werde.

Dagegen war es von vornherein im höchsten Grade unwahrscheinlich, daß durch Zinn und Salzsäure die Hydroxylgruppe der Pikrinsäure angegriffen werden sollte.

Dieselben Bedenken veranlaßten Kekulé[2]), die von Lautemann, Beilstein und Lehmann gemachten Angaben in Zweifel zu ziehen.

In der nachfolgenden Arbeit werde ich durch Aufführung von Tatsachen meine oben angeführten Behauptungen zu beweisen suchen. Ich wende mich in derselben zuerst zur Untersuchung des Körpers, der durch Zinn und Salzsäure aus Pikrinsäure entsteht, zeige, daß derselbe ein Doppelsalz von salzsaurem Triamidophenol mit Zinnchlorür ist, behandle darauf das Reduktionsprodukt, welches durch Jodphosphor und Wasser aus Pikrinsäure erhalten wird, weise nach, daß dasselbe das jodwasserstoffsaure Salz des Triamidophenols ist, und zeige ferner, daß die aus beiden Verbindungen dargestellten Salze, soweit sie durch gleiche Mittel erzeugt, vollständig identisch miteinander sind.

II. Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Pikrinsäure. Salzsaures Triamidophenol - Zinnchlorür.

Versetzt man in einem etwa 2 l Wasser fassenden Kolben 1 Lot Pikrinsäure und 4 Lot Zinn mit 15 Lot roher Salzsäure, so tritt nach gelindem Erwärmen eine lebhafte Reaktion ein. Die Flüssigkeit gerät ins Sieden, Zinn und Pikrinsäure werden mit großer Vehemenz aufgelöst und nach wenigen Minuten erhält man eine rötlichbraune, schwere, klare Flüssigkeit, welche von dem etwa noch ungelösten Zinn und geringen Resten geschmolzener Pikrinsäure abfiltriert wird. Beim Er-

---

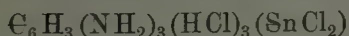
[1]) Kolbe und Lautemann, Lieb. Ann. 125; Graebe, Lieb. Ann. 139; Journ. f. pr. Chem. 100, 178. — [2]) Lehrb. d. org. Chem., 3. Lieferung, S. 661.

kalten der Flüssigkeit scheidet sich eine große Menge silberglänzender Blättchen aus, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, als quadratische Tafeln erscheinen. Die von der Flüssigkeit durch Dekantieren getrennten Kristalle werden zuerst auf einer Gipsplatte, dann zwischen Fließpapier und schließlich im Luftpumpenexsiccator über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

In der Mutterlauge ist gewöhnlich nur noch Salmiak und Zinnchlorür vorhanden; sollte jedoch noch nicht alles organische Salz ausgefallen sein, so ist dasselbe leicht durch Abdampfen zu gewinnen. Man erhält es alsdann in harten Kristallrinden, welche aus farblosen, glänzenden Nadeln bestehen.

Das getrocknete Salz ist schön silberglänzend, die Kristalle sind biegsam, fettig anzufühlen und gegen Luft und Licht ziemlich beständig. Längere Zeit aufbewahrt, nehmen dieselben jedoch eine gelbbraune Farbe an, wenn noch Spuren von Feuchtigkeit vorhanden waren; war das Salz ganz trocken, so färbt es sich morgenrot. Es ist dies dasselbe Salz, welches von Roussin dargestellt und von Beilstein nach dessen Angaben wiedergewonnen wurde.

Roussin hat, wie schon erwähnt, sich nur oberflächlich mit diesem Körper beschäftigt; Beilstein hat nach den Analysen von Lehmann (deren Zahlen jedoch nicht veröffentlicht sind) dieses Salz für die chlorwasserstoffsaure Verbindung des Lautemannschen Pikrammoniums mit Zinnchlorür erklärt und ihm die Formel



$$\mathrm{C}_6 H_3 (NH_2)_3 (HCl)_3 (SnCl_2)$$

gegeben.

Die von mir ausgeführten Analysen unterstützen jedoch keineswegs diese Angaben, weisen vielmehr darauf hin, daß in der Formel an Stelle des Triamidobenzols die Triamidophenolbasis zu setzen sei.

Bei der Verbrennung des im Luftpumpenexsiccator getrockneten Salzes gaben:

I. 0,5796 g Substanz: 0,1498 g Wasser und 0,3465 g Kohlensäure, entsprechend: 0,0166 g H = 2,87 Proz. und 0,0945 g C = 16,30 Proz.

II. 05342 g Substanz: 0,1346 g Wasser und 0,3212 g Kohlensäure, entsprechend: 0,01495 g H = 2,80 Proz. und 0,0876 g C = 16,40 Proz.

Durch Glühen mit Kalk, Auflösen der Masse in Salpetersäure und Ausfällen mit Höllenstein gaben:

III. 0,4197 g Substanz: 0,6823 g Chlorsilber, entsprechend: 0,1687 g Cl = 40,20 Proz.

Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Überführen des erhaltenen Schwefelzinns in Zinnsäure gaben:

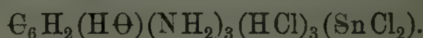
IV. 0,6396 g Substanz: 0,2224 g Schwefelzinn, entsprechend: 0,1748 g Sn = 27,34 Proz.

V. 0,6885 g Substanz: 0,2404 g Schwefelzinn, entsprechend: 0,1891 g Sn = 27,46 Proz.

(Um eine richtige Chlorbestimmung dieses Salzes ausführen zu können, ist es notwendig, nach dem Auflösen der geglühten Masse in

Salpetersäure die Flüssigkeit längere Zeit stark zu erhitzen, damit sämtliche Zinnsäure in die unlösliche α-Modifikation übergeführt werde und abfiltriert werden kann. Ohne diese Vorsichtsmaßregel fällt beim Zusatz von Höllenstein Zinnsäure mit aus.)

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich die Formel:



$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HCl)_3(SnCl_2).$$

Dieselbe

		verlangt	gefunden ist	
6 C	= 72	16,45	16,30	16,40
12 H	= 12	2,74	2,87	2,80
3 N	= 42	9,60	—	—
5 Cl	= 177,5	40,57	40,20	—
Sn	= 118	26,97	27,34	27,46
O	= 16	3,65	—	—
	437,5	99,98		

Die von Beilstein aufgestellte Formel:



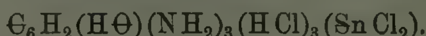
$$C_6H_3(NH_2)_3(HCl)_3(SnCl_2)$$

würde verlangen:

6 C	= 72	17,08
12 H	= 12	2,84
3 N	= 42	9,96
5 Cl	= 177,5	42,11
Sn	= 118	27,99
	421,5	99,98

Durch Vergleichung der für beide Formeln berechneten und der gefundenen Zahlen ergibt sich also folgende Tatsache:

Wird Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure behandelt, so entsteht nicht, wie Beilstein behauptet, salzsaures Pikrammonium-Zinnchlorür, sondern salzsaures Triamidophenol-Zinnchlorür von der Formel:



$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HCl)_3(SnCl_2).$$

Das salzsaure Triamidophenol-Zinnchlorür ist leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Aus einer konzentrierten, wässerigen Lösung wird durch Zusatz der dreifachen Menge Salzsäure das Salz wieder gewonnen. Das Salz scheidet sich alsdann in langen, weißen Nadeln aus, welche oft fächerartig vereinigt sind. Es ist dieses Verhalten von großer Wichtigkeit, weil man hierdurch in den Stand gesetzt ist, beliebige Mengen schnell und ohne Zersetzung umkristallisieren zu können. Aus einer wässerigen, schwach sauren Lösung nämlich kristallisiert das chlorwasserstoffsaure Triamidophenol-Zinnchlorür nur schwierig und unter teilweiser Zersetzung, die sich durch das Auftreten einer gelbbraunen Farbe anzeigt. Beim Erhitzen einer Lösung nimmt dieselbe ebenfalls eine gelbliche bis gelbrote Färbung an, während tief eingehende Zersetzungen stattfinden.

Das Zinnchlorür scheint überhaupt nur lose gebunden zu sein, da ich nach mehrmaligem Umkristallisieren ein Salz erhalten habe, in dem nur noch 14 Proz. Sn statt der ursprünglichen 27 Proz. vorhanden waren.

Werden größere Mengen des Zinnsalzes in kaltem Wasser vorsichtig aufgelöst, so gesteht bei einer gewissen Konzentration die ganze Flüssigkeit wieder zu einem aus Nadeln bestehenden Kristallbrei.

Das ausgeschiedene Salz ist ein wasserhaltiges, salzsaures Triamidophenol-Zinnchlorür von der Formel



$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HCl)_3(SnCl_2) + 3\,aq.$$

1,0509 g des unter dem Luftpumpenexsiccator getrockneten Salzes verloren bei 100° C 0,0527 g Wasser, entsprechend 5,37 Proz.

Die oben aufgestellte Formel

		verlangt	gefunden
$C_6H_{12}N_3Cl_5SnO$ =	437,5	94,1	—
3 aq. =	27	5,8	5,4
	464,5		

Das wasserfreie, getrocknete Salz kann bis auf 100° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Wird eine Lösung desselben mit einer großen Menge gewöhnlichen Wassers versetzt (nach Roussin: 0,05 g Substanz mit 1 l Wasser), so entsteht eine tiefblaue Färbung.

Das Eintreten dieser Farbe, ein charakteristisches Zeichen sämtlicher Triamidophenolverbindungen, steht in Beziehung zum Luftgehalt und zur schwach alkalischen Reaktion des Brunnenwassers.

Eine solche blaue Flüssigkeit behält wochenlang ihren schönen, blauen Ton, scheidet aber schließlich unter Entfärbung braune, zinnhaltige Flocken aus.

Eine alkoholische oder ätherische Lösung des salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorürs wird sehr bald, auch ohne besondere Verdünnung, blau.

Eisenchlorid färbt eine Lösung des Salzes intensiv dunkelblau und scheidet aus einer konzentrierten Flüssigkeit braune, blauglänzende Kristallnadeln ab, welche sich in Wasser wieder mit königsblauer Farbe lösen.

Zink fällt aus der wässerigen Lösung des Salzes das Zinn metallisch aus; zu gleicher Zeit tritt eine leichte Bläuung der Flüssigkeit ein.

Bei Zusatz von salpetersaurem Silber fällt Zinnsäure, Chlorsilber und metallisches Silber aus, während die Flüssigkeit zuerst blau, dann schmutzig grau wird.

Kalilauge und Ammoniak schlagen aus einer wässerigen Lösung des Salzes gelbliches Zinnoxydulhydrat nieder; bei einem Überschuß des Fällungsmittels wird dasselbe wieder gelöst.

Eine konzentrierte Lösung von salzsaurem Triamidophenol-Zinnchlorür färbt Holz intensiv und echt orangegelb, Haut und Leinwand aber werden von derselben schmutzig grünschwarz gefärbt.

Salzsaures Triamidophenol.

Dieses Salz ist die bei weitem wichtigste Triamidophenolverbindung, teils weil sie der Schlüssel zu einer Reihe neuer Körper ist, teils weil ihre prozentische Zusammensetzung (des geringen Atomgewichts wegen) gut geeignet ist, die Differenz zu zeigen, die mit der entsprechenden Benzolverbindung bestehen müßte. Während nämlich zwischen dem salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorür und dem Pikrammoniumtrichlorid-Zinnchlorür Beilsteins nur ein Unterschied von 0,63 Proz. C statthatte, und das jodwasserstoffsaure Triamidophenol mit dem Pikrammoniumtrijodid Lautemanns nur eine Differenz von 0,43 Proz. zeigen würde, differiert dieses salzsaure Triamidophenol mit dem Pikrammoniumtrichlorid um 1,96 Proz.

Da nun, wie aus den nachfolgenden Analysen zu ersehen ist, der Kohlenstoff des Salzes stets nahe an 29 Proz. gefunden ist, wie es die Phenolformel verlangt, die Benzolverbindung aber 31 Proz. erfordern würde, so müssen die Analysen dieses Salzes als besonders entscheidend für die Existenz der Triamidophenolbasis betrachtet werden.

Zur Darstellung des Salzes wird die beschriebene Zinnverbindung verwendet.

Man leitet in eine mäßig konzentrierte Lösung des von anhaftender Säure möglichst befreiten, salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorürs einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoffgas, bis eine abfiltrierte und verdünnte Probe keinen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser mehr gibt. Die farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit wird nach vollendeter Ausfällung des Zinns abfiltriert und mit der doppelten Menge roher Salzsäure versetzt. Es zeigt sich alsbald eine schwache Kristallisation, die beim Umrühren mit einem Glasstabe sich so bedeutend vermehrt, daß die ganze Masse zu einem Kristallbrei kleiner, seideglänzender Nadeln gesteht. Die Kristalle werden von der Salzsäure durch Dekantieren möglichst befreit und zuerst auf einer Gipsplatte, dann zwischen Fließpapier und schließlich im Luftpumpenexsiccator über Kalk und Schwefelsäure getrocknet. Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegten Kupferdrehspänen gab das salzsaure Triamidophenol folgende Resultate:

I. 0,3680 g Substanz gaben: 0,1725 g Wasser und 0,3950 g Kohlensäure, entsprechend: 0,01916 g H = 5,20 Proz. und 0,10772 g Ѳ = 29,27 Proz.

II. 0,4453 g Substanz gaben: 0,2115 g Wasser und 0,4748 g Kohlensäure, entsprechend: 0,0235 g H = 5,27 Proz. und 0,1295 g Ѳ = 29,08 Proz.

III. 0,3050 g Substanz gaben: 0,1520 g Wasser und 0,3275 g Kohlensäure, entsprechend: 0,0168 g H = 5,53 Proz. und 0,08840 g Ѳ = 28,98 Proz.

IV. 0,3176 g Substanz gaben: 0,1540 g Wasser und 0,3443 g Kohlensäure, entsprechend: 0,0171 g H = 5,38 Proz. und 0,0939 g Ѳ = 29,25 Proz.

V. 0,2969 g Substanz gaben: 0,1415 g Wasser und 0,3175 g Kohlensäure, entsprechend: 0,0156 g H = 5,25 Proz. und 0,08659 g Ѳ = 29,16 Proz.

Durch Glühen mit Kalk, Auflösen der geglühten Masse in Salpetersäure und Ausfällen mit Höllenstein gaben:

VI. 0,2015 g Substanz: 0,3510 g Chlorsilber, entsprechend: 0,0868 g Cl = 30,0 Proz.

VII. 0,2745 g Substanz: 0,477 g Chlorsilber, entsprechend: 0,1179 g Cl = 42,9 Proz.

Durch Lösen in Wasser, Erhitzen mit Salpetersäure und Ausfällen mit salpetersaurem Silber gaben:

VIII. 0,4277 g Substanz: 0,745 g Chlorsilber, entsprechend: 0,1842 g Cl = 43,0 Proz.

Da durch Glühen mit Natronkalk nicht aller Stickstoff des salzsauren Triamidophenols in Ammoniak übergeht, wurde eine volumetrische Bestimmung des Stickstoffs ausgeführt.

IX. Nach der Dumasschen Methode gaben bei 760 mm Druck 0,503 g Substanz: 66,32 ccm Stickstoff von 0° C, entsprechend: 0,08329792 g N = 16,56 Proz.

Bei Vergleich der gefundenen Zahlen mit den für die Formel



$$C_6H_2(H\Theta)(NH_2)_3(HCl)_3$$

berechneten Werten ergibt sich folgende Übersicht:

		Berechnet		Gefunden				
C_6	=	72	29,00	29,27	29,08	28,98	29,25	29,16
H_{12}	=	12	4,81	5,02	5,27	5,53	5,38	5,29
N_3	=	42	16,90	16,56	—	—	—	—
Cl_3	=	106,5	42,85	42,9	—	—	43,00	—
Θ	=	16	6,44	—	—	—	—	—
		248,5	100,00					

Während das Pikrammoniumtrichlorid verlangen würde:

C_6	=	72	30,96
H_{12}	=	12	5,16
N_3	=	42	18,06
Cl_3	=	106,5	45,80
		232,5	99,98

(Durch die von mir ausgeführten Analysen ist stets eine geringe Menge Kohlenstoff zuviel gefunden worden. Veranlassung hierzu gaben die bei der Verbrennung stark stickstoffhaltiger Körper auftretenden Oxydationsprodukte des Stickstoffs, welche nicht immer durch vorgelegtes Kupfer vollständig reduziert werden können und dann im Chlorcalciumrohr und im Kaliapparat absorbiert werden.

Das fragliche Salz war die erste Triamidophenolverbindung, welche ich untersuchte. Bei der Verbrennung desselben legte ich dem chromsauren Blei nur grobe Kupferdrehspäne vor, wie sie zwar für stickstoffarme Körper vollständig genügend sind, hier aber nicht ausreichend waren. Erst bei der Untersuchung der übrigen Triamidophenolsalze wendete ich Kupferpfropfen an, die aus feinen Drehspänen zusammengedreht waren. Dieselben füllten die Verbrennungsröhre gut aus und

boten eine so große metallische Oberfläche dar, daß die Oxydationsprodukte des Stickstoffs vollständig reduziert wurden, und ein ungehöriges Mehrgewicht der Apparate nicht mehr statthatte.)

Das salzsaure Triamidophenol ist leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol und Äther. Aus einer konzentrierten wässerigen Lösung kann man das Salz nur durch allmähliches Verdunsten unter dem Luftpumpenexsiccator wiedergewinnen; es kristallisiert alsdann in warzenförmig gruppierten Nadeln, die jedoch stets etwas gelblich gefärbt sind. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade nimmt die konzentrierte Lösung eine gelbe Färbung an und setzt unreine Kristallkrusten ab; eine verdünnte Lösung des Salzes wird beim Eindampfen bald braun und nußfarbig. Um das salzsaure Triamidophenol umzukristallisieren, muß dasselbe in Wasser gelöst und durch Salzsäure ausgefällt werden.

Eisenchlorid erzeugt in einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Triamidophenol einen Niederschlag von braunen, blauglänzenden Kristallen; eine verdünnte Lösung des Salzes wird durch Eisenchlorid nur tief königsblau gefärbt.

Ebenso scheiden Platinchlorid, Kupferchlorid und Quecksilberchlorid braune, stahlblauglänzende Nadeln aus, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen.

Salpetersaures Silber bringt einen Niederschlag von Chlorsilber und metallischem Silber hervor, während die Flüssigkeit eine blaue Farbe annimmt. Frisch gefälltes Silberoxyd wird reduziert. Essigsaures Silber scheidet Chlorsilber ab; aus der gleichzeitig blau gewordenen Flüssigkeit kristallisiert ein braungelbes, grünglänzendes Salz, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst.

In einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Triamidophenol wird durch verdünnte Schwefelsäure und durch Phosphorsäure ein weißer, käsiger Niederschlag erzeugt.

Jodwasserstoffsäure im Überschuß zu einer konzentrierten Lösung in Wasser gesetzt, gibt eine starke Ausfällung von langen, weißen Nadeln.

Eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz bringt in der wässerigen Lösung des Salzes einen weißen, kristallinischen Niederschlag hervor, der schwer löslich in Wasser ist.

Wolframsaures und molybdänsaures Ammoniak erzeugen bläulich gefärbte, in Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge.

Ammoniak färbt die konzentrierte Lösung des salzsauren Triamidophenols braun, ohne einen Niederschlag zu bewirken.

Wenig Kalilauge färbt dieselbe blau, auf Zusatz von mehr Kali entsteht eine rotbraune Flüssigkeit, die in der Hitze Ammoniak entwickelt.

Eine geringe Menge salzsaures Triamidophenol in ein großes Quantum gewöhnlichen Wassers gebracht, färbt dasselbe sofort tiefblau.

Haut, Wolle und Seide werden durch eine konzentrierte Lösung des Salzes dauernd grünschwarz gefärbt.

Neutrales schwefelsaures Triamidophenol.

Wird eine konzentrierte Lösung von salzsaurem Triamidophenol mit verdünnter Schwefelsäure vermischt und zur Flüssigkeit alsdann Weingeist gesetzt, so fällt neutrales, schwefelsaures Triamidophenol in weißen, käsigen Flocken nieder.

Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und mit Weingeist ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats, mit salpetersaurem Silber versetzt, keinen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag mehr zeigt. Man preßt alsdann die weiße Masse schnell zwischen Fließpapier ab und trocknet dieselbe im Luftpumpenexsiccator. Im trockenen Zustande ist das Salz stark elektrisch.

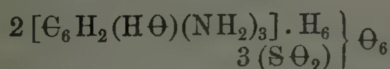
Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer gaben:

I. 0,2524 g Substanz: 0,1018 g Wasser und 0,2350 g Kohlensäure, entsprechend: 0,0113 g H = 4,4 Proz. und 0,06409 g Ɵ = 25,3 Proz.

II. 0,3452 g Substanz wurden in Wasser gelöst; die Lösung, mit Salpetersäure erhitzt und durch Chlorbaryum gefällt, gab: 0,4133 g schwefelsauren Baryt, entsprechend: 0,05675 g S = 16,4 Proz.

III. Auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,3478 g Substanz: 0,4230 g schwefelsauren Baryt, entsprechend: 0,05805 g S = 16,70 Proz.

Die für das neutrale schwefelsaure Triamidophenol aufgestellte Formel



$$\left.\begin{matrix} 2\,[\mathrm{C_6H_2(H\Theta)(NH_2)_3}]\,.\,\mathrm{H_6} \\ 3\,(\mathrm{S\Theta_2}) \end{matrix}\right\}\Theta_6$$

		würde verlangen	gefunden ist	
12 Ɵ =	144	25,17	25,3	—
24 H =	24	4,19	4,4	—
6 N =	84	14,68	—	—
3 S =	96	16,78	16,4	16,70
14 Θ =	224	39,17	—	—
	572	99,99		

Das amorphe, neutrale, schwefelsaure Triamidophenol setzt sich, sobald es im feuchten Zustande verbleibt, in größere Kristalle um, welche rhomboedrische Form zeigen, zu gleicher Zeit nimmt das Salz aber eine gelbliche Farbe an, nach längerer Zeit wird dasselbe braunschwarz. Es löst sich sehr leicht in Wasser und ist fast unlöslich in absolutem Alkohol; wenige Tropfen der wasserklaren Lösung, zu einer großen Menge gewöhnlichen Wassers gesetzt, färben dasselbe tiefblau.

Eisenchlorid bringt in einer konzentrierten Lösung des Salzes blauglänzende Kristalle hervor.

Bleioxyd und Barythydrat erzeugen, neben Abscheidung eines schwefelsauren Metallsalzes, eine blaue Farbe, die bei einem Überschuß der Metalloxyde wieder verschwindet.

Ferrocyanwasserstoffsaures Triamidophenol.

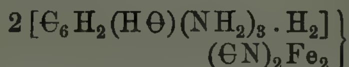
Dieses Salz erhält man durch Vermischen einer Lösung von salzsaurem Triamidophenol mit gelbem Blutlaugensalz als weißen, kristallinischen, schweren Niederschlag. Da sich der Körper im feuchten Zustande am Licht leicht färbt, wird derselbe schnell auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Abpressen zwischen Fließpapier im Luftpumpenexsiccator getrocknet. Nach längerem Aufbewahren nimmt selbst das trockene Salz eine dunkelgrüne Farbe an.

Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer gaben:

I. 0,2828 g Substanz: 0,1245 g Wasser und 0,4554 g Kohlensäure, entsprechend: 0,01383 g H = 4,88 Proz. und 0,1240 g Ꞓ = 43,84 Proz.

II. 0,4170 g Substanz, im Platintiegel verbrannt, gaben: 0,0675 g Eisenoxyd, entsprechend: 0,04725 g Fe = 11,34 Proz.

Die für das ferrocyanwasserstoffsaure Triamidophenol aufgestellte Formel:



$$2\left.\begin{matrix}[Ꞓ_6H_2(HΘ)(NH_2)_3 . H_2] \\ (ꞒN)_2Fe_2\end{matrix}\right\}$$

in welcher das Triamidophenol als zweiatomige Base, wie sie auch in anderen Salzen auftritt, angenommen ist,

		würde verlangen	gefunden ist
18 Ꞓ	= 216	43,73	43,84
22 H	= 22	4,45	4,88
12 N	= 168	34,01	—
2 Fe	= 56	11,33	11,34
2 Θ	= 32	6,48	—
	494	100,00	

Das ferrocyanwasserstoffsaure Triamidophenol ist schwer löslich in Wasser und Alkohol; die über den Kristallen stehende Flüssigkeit ist stets blau gefärbt.

Rotes Blutlaugensalz erzeugt in einer wässerigen Lösung von salzsaurem Triamidophenol ebenfalls einen weißen Niederschlag von ferricyanwasserstoffsaurem Triamidophenol.

Zweifachsalzsaures Triamidophenol-Zinnchlorür.

Läßt man eine wasserklare, konzentrierte Lösung von dreifachsalzsaurem Triamidophenol-Zinnchlorür längere Zeit unter dem Luftpumpenexsiccator, so nimmt dieselbe zuerst eine zitronengelbe, dann eine orangerote Farbe an, schließlich scheidet sich ein dunkelgelber, pulveriger Körper ab, welcher sich bei der Analyse als ein salzsäureärmeres Salz erwies, als zweifachsalzsaures Triamidophenol-Zinnchlorür. Sollten sich beim allmählichen Verdunsten der Lösung wiederum weiße

Kristalle des ursprünglichen Salzes ansetzen, so müssen dieselben in möglichst wenig Wasser gelöst und abermals gelöst werden, bis sich keine Kristallisation mehr zeigt. Die Darstellung dieses Salzes erfordert längere Zeit und ist sehr unsicher. Das erhaltene gelbe Pulver wird auf einem Filter gesammelt, mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen und im Luftpumpenexsiccator getrocknet.

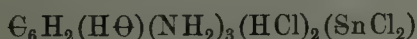
Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei bei vorgelegtem Kupfer gaben:

I. 0,438 g Substanz: 0,1310 g Wasser und 0,2855 g Kohlensäure, entsprechend: 0,0145 g H = 3,32 Proz. und 0,0778 g Ͼ = 17,77 Proz.

Durch Glühen mit Kalk und nachheriges Behandeln der Masse mit Salpetersäure und Höllenstein gaben:

II. 0,282 g Substanz: 0,4035 g Chlorsilber, entsprechend: 0,0997 g Cl = 35,42 Proz.

Die für das zweifachsalzsaure Triamidophenol-Zinnchlorür aufgestellte Formel



$$Ͼ_6H_2(HΘ)(NH_2)_3(HCl)_2(SnCl_2)$$

			würde verlangen	gefunden ist
6 Ͼ	=	72	17,95	17,77
11 H	=	11	2,74	3,32
3 N	=	42	10,47	—
4 Cl	=	142	35,41	35,42
Sn	=	118	29,42	—
Θ	=	16	3,99	—
		401	99,98	

Das Salz ist sehr hygroskopisch; im feuchten Zustande nimmt dasselbe schnell unter Ausscheidung von Zinnoxydul eine grünschwarze Farbe an.

Lautemann und d'Aguiar hatten bei Untersuchung des Naphtaltriammoniumjodids durch $1^1/_2$ stündiges Erhitzen einer wässerigen Lösung auf 70 bis 80° das Dijodid dieser Triammoniumbase erhalten.

Es lag daher nahe, zu versuchen, ob durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von dreifachsalzsaurem Triamidophenol-Zinnchlorür nicht das eben beschriebene zweifachsalzsaure Salz erhalten werden könnte. In der Tat färbte sich auch beim Erhitzen einer Lösung des dreisäurigen Salzes dieselbe zuerst gelb, nach längerem Kochen tief orangerot. Beim Erkalten schied sich jedoch kein gelbes Pulver, sondern ein in schönen Oktaedern kristallisierender Körper aus, der sich bei der Analyse als ein unorganisches Salz erwies, als das von Rammelsberg und Apjohn beobachtete Chlorammonium-Zinnchlorür von der Formel $NH_4Cl + SnCl + aq$. Für diese Formel wurde berechnet: Cl = 45,2 Proz.; Sn = 37,5 Proz.; gefunden wurde: 44,9 Proz. Cl und 37,3 Proz. Sn. Das bei dieser merkwürdigen Zersetzung entstehende organische Salz wurde beim Eindampfen als roter, klebriger Lack erhalten.

III. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure.

Jodwasserstoffsaures Triamidophenol.

Um eine gute Reaktion zu erzielen, verfährt man vorteilhaft nach den von Lautemann gegebenen Anweisungen.

In einer trockenen Literflasche werden 50 g Jod mit 10 g getrocknetem Phosphor versetzt und der gebildete Jodphosphor mit einer Lösung von 4 g Pikrinsäure in heißem Wasser übergossen.

Die Einwirkung tritt sofort und stürmisch ein, die Flüssigkeit gerät ins Sieden und entwickelt reichlich Jodwasserstoff. Nach wenigen Minuten jedoch ist die Einwirkung beendet und man erhält eine klare, weingelbe Flüssigkeit, welche sofort von etwa gebildetem amorphem Phosphor durch Kolieren getrennt wird.

Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich eine Menge langer, seideglänzender, weißer Nadeln aus, welche sich fest an die Gefäßwände ansetzen, so daß die überstehende Jodwasserstoffsäure abgegossen werden kann.

Die Kristalle werden zuerst auf einer Gipsplatte, dann zwischen Fließpapier ausgepreßt, alsdann unter den Luftpumpenexsiccator gebracht und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

Sobald rasch und möglichst bei abgehaltenem Lichte operiert wird, erhält man die Kristalle von rein weißer Farbe.

Sie sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht löslich, zerfließen in feuchter Luft und werden harzartig braun; sie färben sich selbst in trockener Luft, dem Lichte ausgesetzt, braungelb.

Aus Wasser kristallisiert das Salz nur schwierig und unter teilweiser Zersetzung; gibt man jedoch zu einer konzentrierten Lösung einen großen Überschuß von Jodwasserstoffsäure, so fällt dasselbe in weißen Nadeln wieder aus.

Wird zu einer wässerigen Lösung des Salzes viel Salzsäure gesetzt, so gesteht die Masse zu einem weißen Kristallbrei.

Verdünnte Schwefelsäure fällt aus einer alkoholischen Lösung ein weißes, flockiges Pulver.

Eisenchlorid, zu verdünnten Lösungen gebracht, gibt eine tief dunkelblaue Färbung, in konzentrierten Lösungen eine starke Ausscheidung kleiner, brauner, blauglänzender Nadeln, die sich in Wasser mit königsblauer Farbe lösen.

Denselben Körper erhält man, wenn zu Jodphosphor eine kalte Lösung von Pikrinsäure gesetzt wird und die Einwirkung nur langsam vor sich geht. Die alsdann aus der dunkeln Flüssigkeit ausgeschiedenen Kristalle, dem Jod ähnliche Blättchen, lösen sich in Wasser mit blauer Farbe.

Salpetersaures Silber bewirkt in einer Auflösung von jodwasserstoffsaurem Triamidophenol eine Ausscheidung von Jodsilber und

metallischem Silber. Zu gleicher Zeit tritt eine Blaufärbung der Flüssigkeit ein.

Durch Kali, Ammoniak und Silberoxyd werden tiefgehende Zersetzungen des Salzes bewirkt.

Eine wässerige Lösung desselben nimmt auf Zusatz von viel gewöhnlichem Wasser eine tiefblaue Färbung an.

Vergleicht man nun diese Reaktionen mit den von Lautemann für sein Pikrammoniumtrijodid angegebenen Eigenschaften, so ist kein Zweifel vorhanden, daß dieses von mir dargestellte Salz und die Lautemannsche Pikrammoniumverbindung ein und derselbe Körper sind, obgleich, wie schon vorher bemerkt, die Analyse zu verschiedenen Resultaten geführt hat.

Durch Verbrennen mit chromsaurem Blei bei vorgelegtem Kupfer gaben:

I. 0,4525 g Substanz: 0,0990 g Wasser und 0,2235 g Kohlensäure, entsprechend: 0,0110 g H = 2,43 Proz. und 0,06795 g Є = 13,46 Proz.

Durch Glühen mit Kalk, Auflösen der geglühten Masse in Salpetersäure und Ausfällen mit Höllenstein gaben:

II. 0,2786 g Substanz: 0,3746 g Jodsilber, entsprechend: 0,20228 g J = 72,60 Proz.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:



$$Є_6 H_2 (H\Theta)(NH_2)_3 (HJ)_3,$$

dieselbe

		verlangt	gefunden ist
6 Є =	72	13,77	13,46
12 H =	12	2,30	2,43
3 N =	42	8,03	—
Θ =	16	3,05	—
3 J =	381	72,84	72,60
	523	99,99	

während die Lautemannsche Verbindung:



$$Є_6 H_3 (NH_2)_3 (HJ)_3$$

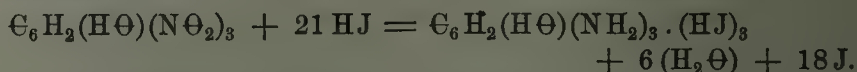
verlangen würde:

6 Є =	72	14,2
12 H =	12	2,4
3 N =	42	8,3
3 J =	381	75,1
	507	100,0

(Analyt. Bemerkung. Zeigt nach dem Auflösen der mit Kalk geglühten Masse in Salpetersäure die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe, so hat sich spurenweise jodsaures Salz gebildet. Durch Zusatz von wenigen Tropfen schwefligsauren Ammoniaks wird die Flüssigkeit wasserklar und kann dann mit salpetersaurem Silber behandelt werden. Wird diese Reduktion der Jodsäure nicht ausgeführt, so ist ein Plus von Jod unvermeidlich. Das gewonnene Jodsilber muß auf ein gewogenes Filter gebracht und bei 110° getrocknet werden.)

Aus den oben angeführten Tatsachen ergibt sich nun der Schluß: Daß bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure nur die Nitrogruppe derselben amidiert, die Hydroxylgruppe aber nicht reduziert wird, daß man also ein jodwasserstoffsaures Triamidophenol und keine Triamidobenzolverbindung erhält und daß von einem Pikrammon als sauerstofffreie Basis nicht die Rede sein kann.

Die Zersetzung der Pikrinsäure geht demnach vor sich nach der Gleichung:



$$\text{Є}_6\text{H}_2(\text{HΘ})(\text{NΘ}_2)_3 + 21\,\text{HJ} = \text{Є}_6\text{H}_2(\text{HΘ})(\text{NH}_2)_3 \cdot (\text{HJ})_3 + 6\,(\text{H}_2\text{Θ}) + 18\,\text{J}.$$

Um schließlich noch darzutun, daß sowohl aus diesem jodwasserstoffsauren Salz, als auch aus der früher beschriebenen Zinnverbindung bei geeigneter Behandlung dieselben Körper resultieren, habe ich aus dem jodwasserstoffsauren Triamidophenol das salzsaure und das schwefelsaure Salz dargestellt, um es mit den aus dem salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorür dargestellten, schon beschriebenen Salzen vergleichen zu können.

1. Salzsaures Triamidophenol.

Wird eine wässerige Lösung des jodwasserstoffsauren Triamidophenols mit überschüssiger Salzsäure behandelt, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit lange, seideglänzende Nadeln aus. Die Kristallisation vermehrt sich beim Umrühren mit einem Glasstabe, schließlich gesteht die ganze Masse zu einem Kristallbrei. Derselbe wird auf ein Filter gebracht, mit Salzsäure ausgewaschen, zuerst auf einer Gipsplatte, dann zwischen Fließpapier ausgepreßt und im Luftpumpenexsiccator über Kalk und Schwefelsäure getrocknet. Dieses Salz zeigt ganz dieselben Eigenschaften, die früher bei der Beschreibung der aus dem salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorür dargestellten salzsauren Triamidophenolverbindung angeführt worden sind. Es löst sich leicht in Wasser, ist durch Salzsäure aus der wässerigen Lösung quantitativ wieder auszufällen, gibt in alkoholischer Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weißen, flockigen Niederschlag, bildet, mit Eisenchlorid versetzt, die oft erwähnten blauglänzenden Kristalle und färbt eine große Menge schwach alkalischen Wassers intensiv dunkelblau.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer gaben:

I. 0,4355 g Substanz: 0,1920 g Wasser und 0,4583 g Kohlensäure, entsprechend: 0,02134 g H = 4,9 Proz. und 0,12499 g Є = 28,7 Proz.

Nach dem Glühen mit Kalk, Neutralisieren der Masse mit Salpetersäure und Ausfällen mit Höllenstein gaben:

II. 0,2908 g Substanz: 0,4988 g Chlorsilber, entsprechend: 0,1235 g Cl = 42,42 Proz.

III. 0,2433 g Substanz: 0,4248 g Chlorsilber, entsprechend: 0,10505 g Cl = 43,17 Proz.

Die für das salzsaure Triamidophenol aufgestellte Formel



$$Ͼ_6 H_2 (HΘ)(NH_2)_3 (HCl)_3$$

		verlangt	gefunden ist	
6 Ͼ =	72	28,97	28,7	—
12 H =	12	4,81	4,9	—
3 N =	42	16,90	—	—
3 Cl =	106,5	42,85	42,42	43,17
Θ =	16	6,44	—	—
	248,5	100,00		

Das aus dem jodwasserstoffsauren Salz dargestellte salzsaure Triamidophenol ist also identisch mit dem aus dem salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorür dargestellten salzsauren Salz.

2. Neutrales schwefelsaures Triamidophenol.

Eine konzentrierte Lösung des eben beschriebenen salzsauren Triamidophenols gibt, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, auf Zusatz von Alkohol einen weißen, amorphen Niederschlag, der in seinem Verhalten gegen Reagentien dieselben Eigenschaften zeigt, wie das früher beschriebene, aus der Zinnverbindung dargestellte, neutrale, schwefelsaure Triamidophenol.

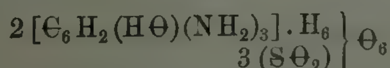
Der Niederschlag ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, gibt, mit Eisenchlorid versetzt, gelbrote, blauglänzende Nadeln und färbt eine große Menge gewöhnliches Wasser intensiv blau.

Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer gaben:

I. 0,2620 g Substanz: 0,1080 g Wasser und 0,2430 g Kohlensäure, entsprechend: 0,0120 g H = 4,58 Proz. und 0,06627 g Ͼ = 25,29 Proz.

II. 0,2285 g Substanz, in Wasser gelöst, durch Salzsäure und chlorsaures Kali zersetzt und mit Chlorbaryum behandelt, gaben: 0,2790 g schwefelsauren Baryt, entsprechend: 0,038317 g S = 16,76 Proz.

Die für das neutrale schwefelsaure Triamidophenol aufgestellte Formel



$$\left.\begin{matrix} 2\,[Ͼ_6 H_2 (HΘ)(NH_2)_3] \,.\, H_6 \\ 3\,(SΘ_2) \end{matrix}\right\} Θ_6$$

		verlangt	gefunden ist
$Ͼ_{12}$ =	144	25,17	25,29
H_{24} =	24	4,19	4,58
N_6 =	84	14,68	—
S_3 =	96	16,78	16,76
$Θ_{14}$ =	224	39,17	—
	572	99,99	

Es kann demnach auch hier kein Zweifel obwalten, daß dieses schwefelsaure Salz und das aus dem salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorür dargestellte ein und derselbe Körper ist.

Faßt man nun die gefundenen Tatsachen zusammen, so ergibt sich:

1. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Pikrinsäure entsteht salzsaures Triamidophenol-Zinnchlorür von der Formel:



$$\Theta_6 H_2 (H\Theta)(NH_2)_3 (HCl)_3 . SnCl_2$$

und nicht, wie von Beilstein angegeben wurde, salzsaures Pikrammonium-Zinnchlorür.

2. Jodphosphor und Wasser erzeugen aus Pikrinsäure jodwasserstoffsaures Triamidophenol von der Formel:



$$\Theta_6 H_2 (H\Theta)(NH_2)_3 . (HJ)_2$$

und nicht, wie Lautemann behauptet, Pikrammoniumtrijodid.

Die freie Triamidophenolbase ist aus keinem ihrer Salze zu isolieren. Wie schon erwähnt, scheidet die jodwasserstoffsaure oder salzsaure Verbindung auf Zusatz von Silberoxyd Jodsilber resp. Chlorsilber ab, zu gleicher Zeit wird aber auch metallisches Silber gebildet, während die Flüssigkeit sich oxydiert und blau färbt.

Aus dem schwefelsauren Salz wird durch Bleioxyd oder Barytwasser schwefelsaures Metall gefällt, doch bilden sich auch hier alsbald blaue Oxydationsprodukte.

Kalilauge, vorsichtig zu einer konzentrierten wässerigen oder alkoholischen Lösung eines Triamidophenolsalzes gesetzt, gibt ebenfalls keine Fällung, die Flüssigkeit färbt sich blau und setzt metallisch blauglänzende Kristalle ab. Bei einem geringen Überschuß von Alkali färbt sich die Flüssigkeit rötlich. Erhitzt man dieselbe, so scheiden sich braune, amorphe Flocken aus, während sich Ammoniak entwickelt.

Ammoniak ist ebenfalls nicht imstande, die Triamidophenolbase abzuscheiden, möge man nun eine wässerige oder weingeistige Lösung eines Triamidophenolsalzes anwenden.

IV. Einwirkung von Metallchloriden auf Triamidophenolsalze.

Salzsaures Amidodiimidophenol.

Wird zu einer verdünnten Lösung von salzsaurem Triamidophenol etwas Eisenchlorid gesetzt, so entsteht sofort eine intensiv dunkelblaue Färbung; werden konzentrierte Lösungen von beiden Agentien angewendet, so scheiden sich aus der blauen Flüssigkeit zahlreiche, kleine, braune Kristalle aus, die im reflektierten Licht einen prachtvoll blauen, metallischen Glanz zeigen. Unter günstigen Umständen gesteht die ganze Masse zu einem Kristallbrei. Gibt eine abfiltrierte Probe, mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, keine erneute Kristallisation, sondern nur eine dunkelgrüne Färbung, so ist die Reaktion gut vor sich gegangen. Der Kristallbrei wird schnell auf ein Filter gebracht

und mit kaltem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, ausgewaschen, zuletzt kurze Zeit mit Alkohol behandelt.

Sobald das anfangs grünliche Waschwasser eine rein königsblaue Farbe angenommen hat und eine Probe der Substanz, auf dem Platinblech verbrannt, keinen Rückstand von Eisenoxyd hinterläßt, wird die Substanz zwischen Fließpapier ausgepreßt und unter dem Exsiccator getrocknet.

Da im Waschwasser sich leicht Eisenchlorür mittelst rotem Blutlaugensalz nachweisen läßt, so lag die Vermutung nahe, daß der erhaltene Körper ein Oxydationsprodukt des Triamidophenolsalzes sei und in der Tat zeigt die Analyse, daß derselbe das einfachsalzsaure Salz einer neuen Base ist, die sich um $-H_2$ vom Triamidophenol unterscheidet.

Beim Verbrennen der unter dem Luftpumpenexsiccator getrockneten Substanz mit chromsaurem Blei bei vorgelegtem Kupfer gaben:

I. 0,3970 g Substanz: 0,1755 g Wasser und 0,6054 g Kohlensäure, entsprechend: 0,0195 g H = 4,9 Proz. und 0,1651 g Є = 41,5 Proz.

II. 0,4163 g Substanz: 0,1850 g Wasser und 0,6200 g Kohlensäure, entsprechend: 0,0205 g H = 4,9 Proz. und 0,1691 g Є = 41,2 Proz.

III. 0,2765 g Substanz: 0,1245 g Wasser und 0,4180 g Kohlensäure, entsprechend: 0,1245 g H = 5,00 Proz. und 0,1140 g Є = 41,2 Proz.

Durch Glühen mit Kalk, Behandeln der geglühten Masse mit Salpetersäure und Ausfällen durch Höllenstein gaben:

IV. 0,2160 g Substanz: 0,1786 g Chlorsilber, entsprechend: 0,04416 g Cl = 20,3 Proz.

V. 0,3603 g Substanz: 0,2977 g Chlorsilber, entsprechend: 0,07362 g Cl = 20,4 Proz.

VI. 0,2927 g Substanz gaben bei 733 mm Barometerstand und einer Temperatur von 10° C 62 ccm Stickstoff, entsprechend: N = 24,3 Proz.

Aus diesen gefundenen Zahlen berechnet sich für den blauen Körper die empirische Zusammensetzung:

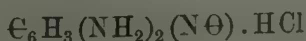


$$Є_6 H_8 N_3 Cl Ɵ.$$

Diese Formel

		verlangt	gefunden ist		
6 Є =	72	41,4	41,2	41,5	41,1
8 H =	8	4,6	4,9	4,9	5,0
3 N =	42	24,2	—	24,3	—
Cl =	35,5	20,4	20,3	20,4	—
Ɵ =	16	9,2	—	—	—
	173,5	99,8			

In einer vorläufigen Notiz [1]) stellte ich für diesen Körper die rationelle Formel



$$Є_6 H_3 (NH_2)_2 (NƟ) . HCl$$

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1866, 211.

auf und nannte ihn Nitrosopikrammoniumchlorid, da ich zur Zeit noch der Ansicht war, das zur Darstellung desselben verwendete organische Salz sei ein sauerstofffreies, sei wirkliches Pikrammoniumtrichlorid.

Erst später, nachdem ich durch vielfache Analysen zur Überzeugung gekommen war, daß dieses letztere Salz selbst schon ein Sauerstoff enthaltender Körper ist, daß es nicht eine Triamidobenzol-, sondern eine Triamidophenolverbindung von der Formel



$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HCl)_3$$

ist, sah ich ein, daß der Sauerstoff des in Frage stehenden blauen Salzes nicht mit Stickstoff zu einer Nitrosogruppe (NO) verbunden ist, sondern daß derselbe der Hydroxylgruppe angehört; daß dem Salz zuvörderst die Formel gegeben werden muß:



$$C_6H_2(HO)N_3H_4(HCl).$$

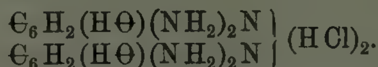
In welcher Weise nun der Stickstoff dieser Verbindung mit dem Wasserstoff der ursprünglichen Amidogruppe zusammenhängt, kann zu verschiedenen Anschauungen Veranlassung geben.

Denkt man sich zwei Amidogruppen in dem blauen Körper erhalten, so würde derselbe als eine Azoverbindung gedacht werden können, als salzsaures Diamidoazophenol



$$C_6H_2(HO)(NH_2)_2N\,.\,HCl,$$

dem auch, um eine Analogie mit dem Azobenzol anzudeuten, die Formel gegeben werden kann:



$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(HO)(NH_2)_2N \\ C_6H_2(HO)(NH_2)_2N \end{matrix}\right\}(HCl)_2.$$

Kekulé[1]) gibt einer anderen Ansicht Ausdruck. Infolge meiner vorläufigen Notiz sagt derselbe in der letzten Lieferung seines Lehrbuches: „Wenn das Pikramin nicht Triamidobenzol, sondern vielmehr Triamidophenol ist, eine Möglichkeit, die vorher erörtert wurde, so wäre das Nitrosopikramin in anderer Weise zu deuten. Es könnte durch folgende Formel dargestellt werden:



$$C_6H_2(HO)(NH_2)(N_2H_2)\,.\,HCl,$$

und man könnte sich seine Bildung durch die Annahme erklären, daß zwei Amidogruppen durch Oxydation je ein Atom Wasserstoff verlieren und daß die beiden Stickstoffatome gleichzeitig durch eine Verwandtschaftseinheit in Bindung treten.“

Der Körper müßte alsdann als salzsaures Amidodiimidophenol bezeichnet werden.

Man kann sich also denken, daß das dreifachsalzsaure Triamidophenol zuerst in eine einfachsalzsaure Verbindung:

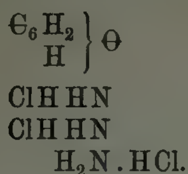


$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3\,.\,HCl$$

---

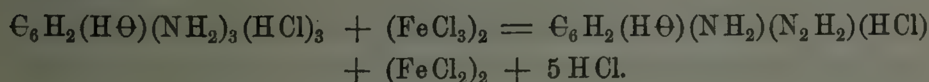
[1]) Lehrbuch der org. Chemie 1866, 3. Lieferung, S. 661.

übergehe, und daß ferner das durch Reduktion von Eisenchlorid zu Eisenchlorür frei gewordene Chlor aus zwei Amidogruppen je ein Atom Wasserstoff herausnähme, um mit demselben Salzsäure zu bilden. Es entstände demnach:



$$\left.\begin{matrix}\Theta_6 H_2 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$
$$ClH\,HN$$
$$ClH\,HN$$
$$H_2N\,.\,HCl.$$

Das Endresultat der Reaktion könnte man durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$\Theta_6 H_2 (H\Theta)(NH_2)_3 (HCl)_3 + (FeCl_3)_2 = \Theta_6 H_2 (H\Theta)(NH_2)(N_2H_2)(HCl) + (FeCl_2)_2 + 5\,HCl.$$

Das salzsaure Amidodiimidophenol löst sich leicht in Wasser mit prachtvoll blauer Farbe, es ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Das Salz kristallisiert in braungelben, zu palmzweigähnlichen Gruppen vereinigten Nadeln, doch findet man auch isolierte Blättchen von der Form:



Wird das salzsaure Amidodiimidophenol mit heißem Wasser behandelt, so geht nach einiger Zeit die blaue Farbe desselben in ein schmutziges Grün über, unter Abscheidung schwarzer Häutchen.

Ammoniak, zu einer wässerigen Lösung gesetzt, fällt braune Flocken, die sich in Salzsäure lösen und durch Übersättigen mit Ammoniak wieder gefällt werden können.

Kali entwickelt aus dem salzsauren Amidodiimidophenol Ammoniak, während sich die Flüssigkeit dunkelrot färbt.

Silberoxyd scheidet aus einer Lösung des Salzes Chlorsilber ab; die farblose Flüssigkeit, auf dem Wasserbade eingedampft, zeigt ebenfalls eine Abscheidung von braunen, amorphen Flocken.

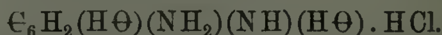
Die Amidodiimidophenolbasis ist also ebensowenig wie die Triamidophenolbase zu isolieren.

Wird eine konzentrierte Lösung von salzsaurem Triamidophenol mit Kupferchlorid versetzt, so entsteht ein in gelbroten, im reflektierten Licht grünblau glänzenden Nadeln kristallisierendes Doppelsalz der salzsauren Amidodiimidophenolverbindung mit Kupferchlorid. Das entsprechende Platindoppelsalz erhält man, wenn eine konzentrierte saure Lösung von Platinchlorid zu einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Amidodiimidophenol gesetzt wird, in bronzegelb glänzenden Nadeln. Beide Doppelsalze lösen sich leicht in Wasser mit blauer Farbe.

V. Anhang.

1. Einwirkung von verdünnten Säuren auf salzsaures Amidodiimidophenol.

Wird eine wässerige, schön blaue Lösung von salzsaurem Amidodiimidophenol mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, so geht die Flüssigkeit durch Ponceaurot in Carmoisinrot über; zuletzt nimmt dieselbe eine schwach gelbrote Farbe an, und es zeigt sich eine mäßige Gasentwickelung. Beim Erkalten zeigt sich, zumal an den Wänden des Gefäßes, eine geringe Menge weißer, gut ausgebildeter Nadeln, welche unter dem Mikroskop die Form () zeigen. Die Bildung dieses Körpers ist durch Austreten von Stickstoff erfolgt. Das Salz ist die einfach salzsaure Verbindung einer neuen Base und hat wahrscheinlich die Zusammensetzung:



$$\mathrm{C_6H_2(H\Theta)(NH_2)(NH)(H\Theta).HCl.}$$

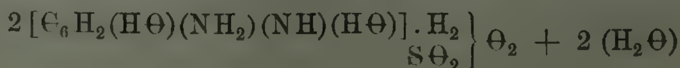
Wenigstens stimmen die für diese Formel berechneten Zahlen annähernd überein mit den durch die Analyse gefundenen Werten.

	Berechnet	Gefunden
$6\,\mathrm{C} = 72$	41,0	40,5
$8\,\mathrm{H} = 8$	4,6	4,8
$2\,\mathrm{N} = 28$	15,9	16,4
$2\,\Theta = 32$	18,3	—
$\mathrm{Cl} = 35,5$	20,2	19,8
175,5		

Dieser Körper könnte demnach als salzsaures Amidoimidohydroxyphenol bezeichnet werden. Er löst sich leicht in Wasser und Alkohol und ist aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder in weißen Nadeln auszufällen. Mit viel Brunnenwasser versetzt, zeigt derselbe nicht die den Triamidophenolsalzen eigentümliche Blaufärbung, ebenso entsteht auf Zusatz von Eisenchlorid zu konzentrierten Lösungen keine Farbenerscheinung.

Gelbes Blutlaugensalz erzeugt selbst in verdünnten Lösungen des Salzes einen weißen, kristallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

Die schwefelsaure Verbindung dieser kompliziert zusammengesetzten Base erhält man durch Vermischen einer wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure. Das Salz kristallisiert in schönen, silberglänzenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen, welche zwei Äquivalente Kristallwasser zu enthalten scheinen. Aus den durch die Analyse gefundenen Zahlen wurde folgende Formel berechnet:



$$2\,[\mathrm{C_6H_2(H\Theta)(NH_2)(NH)(H\Theta)}].\left.\begin{matrix}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{S\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,(\mathrm{H_2\Theta})$$

		dieselbe verlangt	gefunden ist	
12 C =	144	34,9	34,5	34,7
20 H =	20	4,9	5,0	4,9
4 N =	56	13,6	—	—
10 O =	160	38,3	—	—
S =	32	7,8	7,9	—
	412			

Bei der geringen Anzahl von analytischen Resultaten wage ich noch nicht, Bestimmtes über die Konstitution der angeführten Salze auszusprechen.

2. Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf salzsaures Amidodiimidophenol.

Zinn und Salzsäure oder Zink und Salzsäure reduzieren eine wässerige, Natriumamalgam eine saure Lösung des blauen salzsauren Amidodiimidophenolsalzes. Die blaue Flüssigkeit wird bei Eintritt der Reaktion rot, dann gelblich, schließlich farblos. Aus der mittelst Zinn und Salzsäure erhaltenen wasserklaren Lösung kann das Zinn durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden.

Beim Eindampfen liefert das Filtrat weiße, glänzende Kristallnadeln, welche das salzsaure Salz einer neuen Base sind.

Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, kann durch Übersättigen mit Salzsäure nicht gefällt werden, gibt, mit Schwefelsäure versetzt, auch auf Zusatz von Alkohol keine Ausfällung und erzeugt mit Eisenchlorid eine purpurrote Flüssigkeit. Durch vorsichtiges Zutröpfeln von Kali oder Ammoniak ist aus der konzentrierten Lösung der salzsauren Verbindung die freie Basis abzuscheiden. Dieselbe kristallisiert in kleinen, weißen, zu moosartigen Gebilden gruppierten Nadeln, die an der Luft leicht verharzen.

Die Basis ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Ammoniak oder wenig Kalilauge zu einer verdünnten Lösung des salzsauren Salzes gesetzt, erzeugt eine blaue Farbe, die auf Zusatz von Säure in Carmoisinrot übergeht und durch Übersättigen mit Ammoniak regeneriert wird.

Die in meiner vorläufigen Notiz [1]) enthaltene und von Kekulé [2]) aufgenommene Angabe, daß durch Zink und Salzsäure aus dem blauen Salz wieder salzsaures Pikrammon resp. Triamidophenol entstehe, beruht demnach auf einem Irrtum, hervorgerufen durch die ähnlichen Farbenerscheinungen, die beim Zusatz von schwachen Alkalien zu wässerigen Lösungen der salzsauren Salze auftreten; im übrigen zeigen

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1866, 211. — [2]) Lehrbuch der org. Chem. 1866, 3. Lieferung, S. 661.

dieselben, wie aus den angeführten Reaktionen hervorgeht, durchaus verschiedene Eigenschaften.

Hoffentlich werde ich später über diese beiden, aus dem Amidodiimidophenol derivierenden Basen bestimmte Auskunft geben können.

37a. C. Heintzel: Neue Untersuchung über das Triamidophenol.

(Berlin; Ber. **1**, 111 [1868].)

Die reduzierende Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure wurde zuerst von Lautemann[1]) 1863 studiert. Derselbe stellte für das Reduktionsprodukt die Formel: $C_6H_3(NH_2)_3 . (HJ)_3$ auf und nannte dasselbe Pikrammoniumjodid.

Zwei Jahre darauf untersuchte ich[2]) den Körper, welcher entsteht, wenn Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure behandelt wird. Ich fand, daß derselbe das Zinnchlorürdoppelsalz einer Sauerstoff enthaltenden Triamidobasis ist, und stellte aus dieser Verbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff das wohl charakterisierte chlorwasserstoffsaure Salz: $C_6H_2(HO)(NH_2)_3 . (HCl)_3$ her, welches ich salzsaures Triamidophenol nannte.

Bei der Analyse von verschieden dargestellten Portionen dieses Körpers wurden folgende Zahlen erhalten (Analyse I bis V):

		Gefunden								Berechnet nach
	Berechnet	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Lautemann
C	28,97	28,9	29,0	29,1	29,2	29,2	28,7	29,3	29,2	30,96
H	4,81	5,5	5,2	5,3	5,3	5,0	4,9	5,0	5,1	5,18
N	16,90	16,5	—	—	—	—	—	—	16,6	18,06
Cl	42,85	42,9	43,0	43,0	—	—	43,1	43,1	43,0	45,80
O	6,47	6,2	—	—	—	—	—	—	6,1	—
	100,00	100,0							100,0	100,00

Ich behandelte darauf, mich an die Lautemannschen Angaben haltend, die Pikrinsäure mit Jodwasserstoffsäure, erhielt aber, als ich das Reduktionsprodukt untersuchte, Zahlen, welche nicht mit der Formel des Pikrammoniumjodids, sondern mit der des jodwasserstoffsauren Triamidophenols übereinstimmten. Da der Körper wegen seiner leichten Zersetzlichkeit für die analytische Untersuchung große Schwierigkeiten zeigte, stellte ich aus demselben das salzsaure Salz her. Ich erhielt eine Verbindung, welche in ihrem Aussehen und ihren Reaktionen ganz genau dem aus der Zinnverbindung erhaltenen salzsauren Triamidophenol gleicht; dazu ergab die Analyse (Analyse VI) dieselben Zahlen, welche ich für diesen Körper erhalten hatte.

Die Untersuchung des neutralen, schwefelsauren Salzes, welches ich aus beiden Reduktionsprodukten dargestellt habe, zeigte ebenfalls,

[1]) Lieb. Ann. **125**. — [2]) Journ. f. pr. Chem. **100**, 193.

daß sowohl durch Zinn und Salzsäure, als auch durch Jodwasserstoffsäure in der Pikrinsäure nur die Nitrogruppe, nicht aber die Hydroxylgruppe reduziert wird.

Aus den von mir gefundenen Resultaten zog ich den Schluß, daß die Lautemannschen Angaben unrichtig seien. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe[1]), welcher die Ansicht ausgesprochen hatte, daß das von mir untersuchte jodwasserstoffsaure Salz nicht identisch mit Lautemanns Pikrammoniumjodid sei, da ich nicht genau Lautemanns Angaben befolgt hätte, nahm Herr Dr. Gauhe in Leipzig die Untersuchung über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure wieder auf. Gauhe[2]) bestätigte die Lautemannschen Angaben und sprach zu gleicher Zeit aus, daß meine Resultate unrichtig seien, da ich unreine Salze untersucht hätte.

Hierdurch war ich genötigt, meine Untersuchung ebenfalls zu wiederholen.

Gauhe sagt, daß mein jodwasserstoffsaures Triamidophenol nur ein durch Phosphorsäure verunreinigtes Pikrammoniumjodid gewesen sei und ferner, daß das von mir analysierte salzsaure Triamidophenol wohl ein Gemenge von 15 Äquivalenten des salzsauren und 1 Äquivalent des jodwasserstoffsauren Salzes gewesen sein werde. Eine qualitative Prüfung meiner Substanzen zeigte aber deutlich, daß das von mir untersuchte jodwasserstoffsaure Triamidophenol keine Phosphorsäure enthielt und daß mein salzsaures Salz vollständig frei von Jod war. Bei der neuen Darstellung des Reduktionsproduktes habe ich mich zuerst der von mir früher angewendeten Methode bedient, um konstatieren zu können, daß sich nach derselben wirklich ein Triamidophenolsalz bilde. Ich erhielt die bekannten weißen Nadeln, welche ich durch Umkristallisieren aus Alkohol reinigte.

Nachdem ich mich durch mehrere Jodbestimmungen überzeugt hatte, daß der fragliche Körper tatsächlich jodwasserstoffsaures Triamidophenol von der Formel $C_6H_2(HO)(NH_2)_3 . (HJ)_3$ war (Jod: berechnet 72,8 Proz.; gefunden 72,6 Proz.), stellte ich aus demselben ein absolut aschen- und jodfreies salzsaures Salz dar. Die Analyse dieses Produktes (Analyse VII) gab die früher für das salzsaure Triamidophenol erhaltenen Zahlen. Ebendieselben Resultate erhielt ich, als ich das chlorwasserstoffsaure Salz aus der schwefelsauren Verbindung darstellte (Analyse VIII).

Um mich darauf zu überzeugen, ob man einen anderen Körper erhält, wenn man ganz genau die Lautemannsche Vorschrift, welche ein Abdestillieren der überschüssigen Jodwasserstoffsäure vorschreibt, einhält, habe ich nach dieser Methode das jodwasserstoffsaure und aus diesem das salzsaure Salz dargestellt. Letzteres Produkt gleicht in allen Einzelheiten dem früher erhaltenen Triamidophenolsalz. Eine

[1]) Journ. f. pr. Chem. **100**, 375. — [2]) Journ. f. pr. Chem. **101**, 303.

Chlorbestimmung ergab 42,7 Proz. Cl, während 42,8 Proz. berechnet ist, und das Lautemannsche Salz 45,8 Proz. Cl fordern würde.

Diese Untersuchung bestätigt also aufs neue den früher ausgesprochenen Satz, daß bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure nur die Nitrogruppe amidiert, die Hydroxylgruppe aber nicht angegriffen wird.

Es drängt sich uns schließlich die Frage auf: Wie ist es zu erklären, daß auf der einen Seite zwei Chemiker das Reduktionsprodukt der Pikrinsäure für eine Triamidobenzolverbindung halten, während dasselbe andererseits nach zwei verschiedenen Untersuchungen als ein Triamidophenolsalz bezeichnet werden muß?

Leider bin ich nicht imstande, die Frage genügend zu beantworten. Als tatsächlich kann ich aber anführen, daß Gauhe für seine Untersuchungen eine sehr unreine Pikrinsäure verwendet hat. Er sagt selbst, daß beim Auflösen derselben in heißem Wasser sich ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Öl abschied. Die von mir zur Untersuchung verwendete Pikrinsäure war sehr rein. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 116°.

---

46. Über das Euxanthon.

(Berlin; Ber. 2, 354 [1869].)

Das Euxanthon, welches Erdmann aus der im Jaune indien enthaltenen Euxanthinsäure erhalten hat, soll nach Gerhardt die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$ besitzen. Als Euxanthon in Dampfform über erhitzten Zinkstaub geleitet wurde, entstand eine geringe Menge eines halbfesten Kohlenwasserstoffs, der an Diphenyl erinnerte. Dieser Körper kann also nicht als ein Derivat des Naphtalins angesehen werden, da Graebe gefunden hat, daß die Naphtochinone beim Erhitzen mit Zinkstaub sehr leicht Naphtalin geben, sondern muß entweder von einem Benzol abgeleitet werden, welches 4 At. Kohlenstoff in Form von Seitenketten enthält, oder von einem kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoff.

Ich versuchte zuerst das Euxanthon mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu oxydieren, erhielt aber keine Resultate, weil die Oxydation zu weit ging. Als dagegen die Substanz mit Kalihydrat geschmolzen wurde, verwandelte sie sich zuerst unter Wasseraufnahme in einen neuen Körper, den ich Euxanthonsäure nennen will, und bei stärkerem Erhitzen in Hydrochinon. Da die Zersetzung der Euxanthonsäure erst in sehr hoher Temperatur erfolgt und nur wenig Nebenprodukte auftreten, so war es mir unwahrscheinlich, daß sie zehn Kohlenstoffatome enthalten sollte und ich wiederholte deshalb die Analysen des Euxanthons. Hierbei ergaben sich Zahlen, die genau mit der Zusammensetzung von $C_{13}H_8O_4$ übereinstimmen. Mit dieser Formel stehen die von Erdmann untersuchten Substitutionsprodukte in viel besserem Einklange wie mit der älteren, und außerdem wird durch sie

das Verhalten des Euxanthons gegen schmelzendes Kali leichter verständlich. Die Formel $C_{13}H_8O_4$ weist nämlich auf einen Kohlenwasserstoff hin, der zwei Benzole enthält, entweder wie im Diphenyl untereinander oder wie im Benzophenon durch das dreizehnte Kohlenstoffatom verbunden.

Wie in das hiernach zugrunde liegende Methyldiphenyl oder Benzylphenyl die Sauerstoffatome eingelagert sind, kann nach dem vorhandenen Material noch nicht beantwortet werden, wahrscheinlich ist aber die Chinongruppe in dem Euxanthon enthalten. Natriumamalgam reduziert es nur schwierig, erhitzt man es damit unter Zufügung von wenig Wasser, so erhält man eine farblose Lösung, die auf Säurezusatz einen weißen, amorphen Körper fallen läßt, der sich schnell violett färbt.

Die Euxanthonsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_5$, sie hat nur schwach saure Eigenschaften und gibt mit basisch essigsaurem Blei einen rötlichgelben Niederschlag. In Kali gelöst, oxydiert sie sich schnell, überhaupt ist sie viel leichter oxydierbar wie das Euxanthon, mit Eisenchlorid färbt sie sich rot, während Euxanthon damit grün wird. Beim Erhitzen entweicht das Wasser und es sublimiert Euxanthon. Merkwürdigerweise findet diese Spaltung auch statt, wenn man eine wässerige, mit Ammoniak versetzte Lösung kocht. Das Euxanthon scheidet sich dabei in gelben, voluminösen Nadeln ab. Die Euxanthonsäure ist in Wasser viel leichter löslich als das Euxanthon, sie kristallisiert daraus beim Abkühlen einer heißen Lösung in Warzen, beim Eindampfen in langen, gelben Nadeln von der Farbe des Euxanthons. Die beiden Substanzen stehen offenbar in derselben Beziehung zueinander wie Isatin und Isatinsäure, nur daß letztere weit unbeständiger ist als Euxanthonsäure.

---

57. Arno Behr: Vierfach phenyliertes Äthylen, ein Abkömmling des Benzophenons.

(Berlin; Ber. 3, 751 [1870].)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Baeyer habe ich die Untersuchung des Benzophenons von neuem aufgenommen und bin dabei zu einem Kohlenwasserstoff gelangt, der sich seiner Bildung und Zusammensetzung nach als vierfach phenyliertes Äthylen darstellt.

Wir haben:

C_2H_4	$C_2H_2(C_6H_5)_2$	$C_2(C_6H_5)_4$
Äthylen	Toluylen	vierfach phenyliertes Äthylen

und die dazu gehörigen Alkohole:

$C_2H_4{OH \atop OH}$	$C_2H_2(C_6H_5)_2{OH \atop OH}$	$C_2(C_6H_5)_4{OH \atop OH}$
Glycol	Hydrobenzoin	Benzpinakon

Zur Darstellung des Benzophenons wurde bis jetzt allgemein empfohlen, dem trockenen benzoesauren Kalk vor der Destillation $^1/_{10}$ seines Gewichts an Ätzkalk zuzumischen, und man erhielt demgemäß stets als Nebenprodukt nicht unbedeutende Mengen von Benzol. Dieses wird aber offenbar nur auf Kosten des Benzophenons gebildet. Ich ließ daher den Ätzkalk ganz weg und erhielt auf diese Weise eine doppelt so große Ausbeute als Linnemann, der zuletzt nach jener Vorschrift gearbeitet hat (Lieb. Ann. **133**, 1), nämlich gegen 40 Proz. der aus der angewandten Benzoesäure sich berechnenden Menge. Benzol war nur in sehr geringer Menge gebildet.

Ein Chlorid des Benzophenons, in dem der Sauerstoff desselben durch 2 Cl ersetzt ist, war noch nicht bekannt. Auch mir ist es bis jetzt nicht gelungen, es in reinem Zustande darzustellen. Es bildet sich zwar leicht, wenn man Benzophenon mit einem Überschuß von PCl_5 12 bis 18 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt. Die Röhren öffnen sich dann ohne Druck und enthalten eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten der überschüssige PCl_5 auskristallisiert. Offenbar hat eine Umsetzung nach der Gleichung



$$(C_6H_5)_2CO + PCl_5 = (C_6H_5)_2CCl_2 + PCl_3O$$

stattgefunden. Versucht man aber die Flüssigkeit zu destillieren, so fängt sie, sobald PCl_3O übergegangen ist, an, sich zu bräunen und HCl zu entwickeln. Das Thermometer steigt fast bis zum Siedepunkte des Benzophenons, während nur wenig chlorhaltiges Öl übergeht und in der Retorte eine braune, schmierige Masse sich bildet, die beim weiteren Erhitzen verkohlt. Ich versuchte daher die Chlorstufen des Phosphors durch Wasser zu entfernen. Hierbei besteht jedoch der Übelstand, daß das Öl dieselben nur sehr langsam an das Wasser abgibt, während andererseits das Chlorid des Benzophenons selbst durch kaltes Wasser allmählich in Benzophenon zurückverwandelt wird. Ich habe daher nur mit einem Gemenge des Chlorides mit Benzophenon arbeiten können. Es ist ungemein reaktionsfähig, indem es sofort auf alkoholisches Ammoniak, trockenes Ammoniak, in Eisessig gelöstes essigsaures Silber usw. wirkt.

Fein verteiltes Silber, durch Reduktion von frisch gefälltem AgCl mit Zink erhalten, entzieht ihm das Chlor vollständig. Man muß die Einwirkung durch Abkühlen mäßigen, weil sich sonst das Chlorid zersetzt und HCl verliert. Läßt man die Reaktion sich unter 200° vollziehen, so geht sie glatt und ohne Zersetzung vor sich. Destilliert man nun aus einer kleinen Retorte von schwer schmelzbarem Glase, so geht zuerst Benzophenon über, dann bei sehr hoher Temperatur der Kohlenwasserstoff, der im Retortenhals kristallinisch erstarrt. Derselbe löst sich sehr schwer in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol, woraus er beim Erkalten in spießigen Kristallen anschießt. Zur Reinigung habe ich ihn aus der gesättigten Benzollösung mit viel Alkohol gefällt.

Er stellt so ein weißes, mehr oder weniger grob kristallinisches Pulver dar. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{26}H_{20}$. Er schmilzt nach vorherigem Zusammenschmelzen bei 221° unkorr.

Das von Linnemann aus Benzophenon mit Zink und Salzsäure dargestellte Benzpinakon (a. a. O.) kann als das Glycol dieses Kohlenwasserstoffes betrachtet werden.

Ich versuchte, dem Kohlenwasserstoff Brom zuzuaddieren, doch erhielt ich ein Substitutionsprodukt von der Formel $C_{26}H_{17}Br_5$, von dessen Reinheit ich mich aber nicht habe überzeugen können. Mit konzentrierter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure gibt er ebenfalls Substitutionsprodukte, die ich aus Mangel an Material noch nicht habe untersuchen können.

---

58. Über das Euxanthon und die Euxanthinsäure.

(Berlin; Lieb. Ann. **155**, 257 [1870].)

Das Erhitzen mit Zinkstaub bietet in vielen Fällen ein Mittel dar, den Sauerstoff aus aromatischen Verbindungen zu entfernen und durch Wasserstoff zu ersetzen. Der so erhaltene sauerstofffreie Körper erlaubt dann einen Schluß auf die Natur der ursprünglichen Verbindung zu ziehen, wie ich es beim Indigo und wie Graebe und Liebermann es beim Alizarin gezeigt haben. Bei dem folgenden Beispiel wird man sehen, daß diese Reaktion auch in solchen Fällen ein zuverlässiger Wegweiser ist, wo es aus irgend einem Grunde nicht gelingt, das reduzierte Produkt näher zu untersuchen.

Die Natur des besonders von Stenhouse und Erdmann untersuchten Euxanthons war bisher vollständig in Dunkel gehüllt. Man wußte nur, daß es bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure Styphninsäure liefert und daher zu den aromatischen Substanzen zu zählen ist. Dies ging so weit, daß nicht einmal die empirische Formel mit Sicherheit feststand.

Stenhouse und Erdmann hatten nämlich zuerst die Formel $C_{13}H_4O_4$ (alt) oder $C_{13}H_8O_4$ (neu) aufgestellt, Gerhardt veränderte sie in $C_{20}H_{12}O_6$ (neu) und war wegen der Flüchtigkeit des Euxanthons noch mehr geneigt, ihm die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$ beizulegen und es als isomer mit der Oxynaphtalinsäure zu betrachten.

Wenn diese letztere Ansicht richtig wäre, so müßte das Euxanthon beim Erhitzen mit Zinkstaub Naphtalin oder einen isomeren Kohlenwasserstoff liefern, da Graebe gefunden hat, daß die Chinone und die Oxychinone mit großer Leichtigkeit den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff regenerieren. Euxanthon gibt aber bei dieser Reaktion [1]) keine Spur von Naphtalin, sondern eine geringe Menge eines festen

---

[1]) Vgl. Graebe und Liebermann, Ber. 1, 104.

Körpers, der nach Diphenyl riecht. Hiernach kann das Euxanthon also kein Naphtalinabkömmling sein, sondern muß Benzol in einer anderen Form enthalten. Welcher Art diese Form ist, konnte leider aus diesem Versuche nicht abgeleitet werden, weil die Menge des Destillationsproduktes zu gering war; indessen machte die feste Beschaffenheit desselben es wahrscheinlich, daß keine offenen Seitenketten wie im Cumol oder Cymol darin enthalten sind, weil sonst flüssige Kohlenwasserstoffe hätten gebildet werden müssen.

Zur Bestimmung der empirischen Formel des Euxanthons liegen nur die Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsprodukte vor. Da man bei diesen aber nicht sicher wissen kann, ob man es mit einer reinen Substanz oder mit einem Gemenge zu tun hat, so bemühte ich mich, eine Reaktion aufzufinden, welche weniger zweideutige Resultate liefert.

Das Euxanthon wurde aus dem gereinigten Puree, dem Jaune indien, dargestellt. Zur Bereitung der Euxanthinsäure digeriert man am zweckmäßigsten das Jaune indien mit verdünnter Salzsäure, wäscht das Ungelöste, welches aus Euxanthinsäure besteht, mit etwas Wasser aus und kristallisiert aus Alkohol um, indem man wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in Alkohol die Mutterlauge immer wieder zum Auflösen neuer Portionen verwendet. Zur Darstellung von Euxanthon braucht man nur die Euxanthinsäure mit konzentrierter Schwefelsäure zu übergießen; im ersten Moment löst sich alles darin mit brauner Farbe auf, bald erstarrt aber die Masse zu einem gelben Brei von Euxanthon, indem eine zuckerartige Substanz abgespalten wird. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird das Euxanthon fast ganz rein erhalten; um es vollständig zu reinigen, braucht man es nur noch vorsichtig in einem Kölbchen zu sublimieren, wobei indessen ziemlich viel durch Verkohlung verloren geht.

Da das Euxanthon seinen äußeren Eigenschaften nach ein Chinon zu sein scheint, wurde zunächst versucht, es zu reduzieren.

Beim Erwärmen mit Natriumamalgam und wenig Wasser wird die gelbe Lösung des Euxanthons entfärbt und es scheiden sich auf Zusatz einer Säure farblose Flocken ab, die sich aber sehr schnell blauviolett färben. Aus diesem Grunde wurde diese Reaktion nicht weiter verfolgt und ebenso nicht die Oxydation des Euxanthons, weil beim Behandeln desselben mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine vollständige Zerstörung eintrat.

Schmilzt man Euxanthon mit Kalihydrat, so färbt sich die Masse rot und schäumt ein wenig. Setzt man das Erhitzen so lange fort, bis ein ruhiger Fluß eingetreten ist, so extrahiert Äther aus der in Wasser gelösten Schmelze eine beträchtliche Menge einer gelben Substanz, die in heißem Wasser viel leichter löslich ist als Euxanthon. Nach dem Erkalten dieser Lösung scheiden sich große, warzenförmige Aggregate von gelber Farbe ab, die Mutterlauge gibt beim Eindampfen eine weitere Quantität derselben Substanz in Form von gelben Nadeln, und

zuletzt bleibt eine leicht lösliche, braune Masse zurück, die zum großen Teil aus Hydrochinon besteht.

Die Warzen gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2285 g Substanz gaben 0,0887 H_2O und 0,5275 CO_2.

Man sieht aus diesen Zahlen, daß die neue Substanz durch Wasseraddition aus dem Euxanthon entstanden ist. Die Analyse beweist, daß das Euxanthon nicht die Formel $C_{20}H_{12}O_6$ besitzen kann, sie läßt aber die Wahl zwischen den Formeln $C_{10}H_6O_3 + H_2O$ und $C_{13}H_8O_4 + H_2O$, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

		Berechnet für		
	Gefunden	$C_{10}H_8O_4$	$C_{13}H_{10}O_5$	$C_{20}H_{14}O_7$
C	62,96	62,4	63,4	65,5
H	4,31	4,16	4,07	3,8
O	—	—	—	—

Am genauesten stimmt damit die Formel $C_{13}H_{10}O_5$ überein, und es wird sich nachher auch zeigen, daß sie wirklich die Zusammensetzung der neuen Substanz, die ich Euxanthonsäure nennen will, ausdrückt.

Die Euxanthonsäure sieht dem Euxanthon sehr ähnlich, kann aber durch folgende Merkmale von diesem unterschieden werden. Sie ist in Wasser viel leichter löslich als das Euxanthon, und kristallisiert daraus beim Abkühlen einer heißen Lösung in Warzen, beim Eindampfen in langen, gelben Nadeln von der Farbe des Euxanthons. Sie besitzt schwach saure Eigenschaften und löst sich mit gelber Farbe in Kalilauge auf, die aber in Berührung mit der Luft durch Oxydation schnell dunkler wird, während sich die Lösung des Euxanthons unverändert erhält. Überhaupt oxydiert sich die Euxanthonsäure viel leichter wie das Euxanthon. Mit Eisenchlorid gibt sie eine rote Färbung, während das Euxanthon sich damit grün färbt. Basisch-essigsaures Blei gibt mit der wässerigen Lösung einen rötlichgelben Niederschlag, der 65,1 Proz. Blei enthielt, ungefähr der Zusammensetzung $C_{13}H_6Pb_2O_5$ entsprechend, welche 63,1 Proz. Blei erfordert. Danach enthält die Euxanthonsäure also viermal die Gruppe OH und kann durch folgende Formel dargestellt werden: $C_{13}H_6O(OH)_4$. Beim Erhitzen schmilzt die Euxanthonsäure, entwickelt Wasserdämpfe und geht in reines Euxanthon über.

Dieselbe Umwandlung erleidet die Euxanthonsäure, wenn man die wässerige Lösung unter Zusatz von etwas Ammoniak kocht. Die Flüssigkeit erstarrt dabei zu einem Brei von sehr feinen voluminösen Nadeln von ganz reinem Euxanthon. Da die Analyse dieser Substanz ganz genau mit der Zusammensetzung von sublimiertem Euxanthon, welches mit großer Sorgfalt dargestellt und analysiert worden war, übereinstimmt, und da außerdem mehrere frühere Analysen von Erdmann dieselben Zahlen ergeben haben, so kann es keinem Zweifel unterliegen,

daß die zuerst von Stenhouse und Erdmann aufgestellte Formel $C_{13}H_8O_4$ die richtige ist, und daß der sonst in der Berichtigung der Formeln so glückliche Gerhardt sich bei dieser Substanz geirrt hat.

Man wird sich durch die folgende Zusammenstellung hiervon überzeugen:

I. 0,2222 g Substanz, erhalten durch Kochen von Euxanthonsäure mit Ammoniak, gaben 0,5573 CO_2 und 0,0727 H_2O.

II. 0,2157 g von sublimiertem Euxanthon gaben 0,5420 CO_2 und 0,0710 H_2O.

III. Erdmann, durch Behandlung von Euxanthinsäure mit Alkohol und Salzsäure.

IV. Erdmann, durch Behandlung von Euxanthinsäure mit konzentrierter Schwefelsäure.

	Berechnet		Berechnet
10 C	68,96	13 C	68,42
6 H	3,45	8 H	3,51
3 O	—	4 O	—

	I.	II.	III.	IV.
C	68,40	68,52	68,54	68,51
H	3,63	3,66	3,58	3,68
O	—	—	—	—

Die anderen mit dem Euxanthon angestellten Analysen haben, mit Ausnahme einer einzigen von Erdmann und einer von Laurent ausgeführten, weniger Kohlenstoff ergeben, als der Formel $C_{13}H_8O_4$ entspricht. So erhielt ich bei der Analyse eines Euxanthons, das durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Umkristallisieren aus Alkohol dargestellt war, folgende Zahlen:

I. 0,2458 g Substanz gaben 0,6085 CO_2 und 0,0830 H_2O.

II. 0,2481 g Substanz gaben 0,6190 CO_2 und 0,0820 H_2O,

III., IV. } Stenhouse.

V., VI. } Erdmann, durch Sublimation erhalten.

VII. Laurent.

VIII. Erdmann, spätere Analyse eines in Gerhardts Gegenwart durch Sublimation erhaltenen Präparates.

	Berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
13 C	68,42	67,5	68,04	67,95	68,20	68,01	68,23	68,73	68,9
8 H	3,51	3,75	3,67	3,59	3,73	3,60	3,57	3,47	3,4
4 O	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Man sieht aus den ersten sechs Analysen, daß dem Euxanthon leicht geringe Verunreinigungen anhaften, welche den Gehalt an Kohlenstoff herabdrücken. Bei der Analyse VIII. ist es nicht unmöglich, daß dem sublimierten Euxanthon etwas von den kohlenstoffreicheren Zersetzungsprodukten angehaftet hat, die immer bei der Sublimation entstehen.

Die Zusammensetzung der Substitutionsprodukte stimmt ebenfalls mit der Formel $C_{13}H_8O_4$ sehr gut überein.

Der von Gerhardt als Trichloreuxanthon betrachtete Körper ist Bichloreuxanthon.

Die Formel $C_{13}H_6Cl_2O_4$ verlangt:

	Berechnet	Erdmann
C	52,52	52,28
H	2,02	2,14
Cl	23,90	23,30
O	—	—

So wird es auch erklärlich, daß dieser Körper durch Zersetzung der Bichloreuxanthinsäure mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht. Gerhardt mußte die ihm selber sonderbare Annahme machen, daß aus der Bichloreuxanthinsäure Trichloreuxanthon entstände.

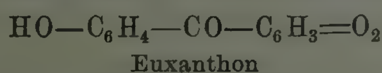
Die Porphyrin- und Oxyporphyrinsäure Erdmanns ist Trinitroeuxanthon. Die Formel $C_{13}H_5(NO_2)_3O_4$ verlangt:

	Berechnet	Porphyrinsäure			Oxyporphyrinsäure		
C	42,97	43,81	43,56	43,51	42,95	42,55	42,77
H	1,38	1,44	1,44	1,49	1,34	1,44	1,34
N	11,57	11,65	11,98	—	11,80	—	12,10
O	—	—	—	—	—	—	—

Man sieht aus diesen Zahlen, daß die Porphyrinsäure ein noch mit der Binitroverbindung verunreinigtes, die Oxyporphyrinsäure dagegen ein ganz reines Trinitroeuxanthon ist. Das Ammoniaksalz der Porphyrinsäure hat die Zusammensetzung: $C_{13}(NO_2)_3H_4(NH_4)O_4$; die Formel verlangt:

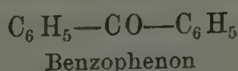
	Berechnet	Erdmann	
C	41,05	40,79	40,73
H	2,10	2,37	2,45
N	14,74	15,30	15,60

Das Euxanthon läßt sich möglicherweise vom Benzophenon ableiten und als ein Chinon des Oxybenzophenons ansehen:



$HO—C_6H_4—CO—C_6H_3{=}O_2$

Euxanthon



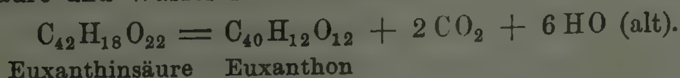
$C_6H_5—CO—C_6H_5$

Benzophenon

Die Bildung der Euxanthonsäure endlich scheint der der Isatinsäure vollständig analog zu sein.

Euxanthinsäure.

Die Formel der Euxanthinsäure hat schon verschiedene Schicksale erlebt; Stenhouse drückte ihre Zusammensetzung durch $C_{20}H_9O_{11}$ (alt), Erdmann durch $C_{40}H_{16}O_{21}$ (alt) aus, Gerhardt gab die Formel $C_{42}H_{18}O_{22}$ (alt), welche Laurent und Erdmann selbst adoptierten. Die letztere Formel stützt sich besonders auf die Beobachtung von Laurent, daß Euxanthinsäure beim Erhitzen glatt in Euxanthon, Kohlensäure und Wasser zerfallen sollte:



$$C_{42}H_{18}O_{22} = C_{40}H_{12}O_{12} + 2\,CO_2 + 6\,HO \text{ (alt).}$$

Euxanthinsäure Euxanthon

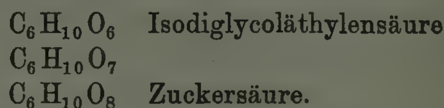
Diese Beobachtung ist aber ein Irrtum, die Euxanthinsäure verkohlt beim Erhitzen zum großen Teil; ferner hat schon Erdmann beobachtet, daß die Säure beim Behandeln mit Schwefelsäure eine eigentümliche schmierige Substanz liefert, die er Hamathionsäure genannt hat, und W. Schmid fand, daß diese Substanz Kupferoxyd in alkalischer Lösung reduziert. Ich habe mich endlich auch überzeugt, daß in der Euxanthinsäure eine zuckerartige Substanz enthalten ist. Kocht man z. B. Euxanthinsäure mit Salzsäure, so erhält man einen Körper, der Kupferoxyd in alkalischer Lösung reduziert. Genauer untersucht habe ich aber diesen Zucker nicht.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Euxanthinsäure mit der Formel $C_{13}H_8O_4$ des Euxanthons, so ergibt sich als einfachster Zusammenhang beider Substanzen folgender:



$$\underset{\text{Euxanthinsäure}}{C_{19}H_{16}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Euxanthon}}{C_{13}H_8O_4} + C_6H_{10}O_7.$$

Was die Substanz $C_6H_{10}O_7$ ist, muß noch dahingestellt bleiben; man kann nur vermuten, daß sie eine Art von Zuckersäure ist, die in der Mitte zwischen Isodiglycoläthylensäure und der Zuckersäure steht:



$C_6H_{10}O_6$ Isodiglycoläthylensäure
$C_6H_{10}O_7$
$C_6H_{10}O_8$ Zuckersäure.

Diese Annahme erklärt die Fähigkeit der Substanz, Kupferoxyd zu reduzieren, und außerdem die Bildung von Kohlensäure beim Erhitzen der Euxanthinsäure. Danach wäre also die Euxanthinsäure das Glycosid einer Zuckersäure mit Euxanthon.

Die Analysen der Euxanthinsäure können nicht entscheiden, ob die Gerhardtsche oder die neue Formel richtig ist, weil beide eine nahezu gleiche prozentische Zusammensetzung erfordern. Dasselbe ist auch bei den untersuchten Salzen der Fall, die sich außerdem, mit Ausnahme des Kali- und Ammoniaksalzes, nicht zu einer Molekulargewichtsbestimmung eignen. Die Substitutionsprodukte scheinen dagegen leicht rein erhalten werden zu können, und es stimmen auch die Analysen der Brom- und der Nitroverbindung ausgezeichnet mit der vorgeschlagenen Formel überein.

Euxanthinsäure:

	Gerhardts Formel		Gefunden		
	$C_{21}H_{18}O_{11}$	$C_{19}H_{16}O_{10}$	Erdmann		Laurent
C	56,56	56,43	56,27	56,43	56,37
H	4,04	3,96	3,99	4,06	4,07

Die aus Alkohol umkristallisierte Säure verliert nach Erdmann beim Erhitzen auf 130° 4,35 Proz. Wasser; die Formel $C_{21}H_{18}O_{11} + H_2O$ verlangt 3,87 Proz., $C_{19}H_{16}O_{10} + H_2O$ 4,26 Proz.

Euxanthinsaures Ammoniak besitzt nach Erdmann eine Zusammensetzung, die ebensogut für $C_{19}H_{15}(NH_4)O_{10} + H_2O$, wie für $C_{21}H_{17}(NH_4)O_{11} + H_2O$ spricht.

Euxanthinsaures Kali enthält etwas zu wenig Kali und etwas zu viel Kohlenstoff für $C_{19}H_{15}KO_{10} + H_2O$.

Bichloreuxanthinsäure verlangt nach der Formel $C_{19}H_{14}Cl_2O_{10}$ 48,2 C, 3,0 H und 15,0 Cl, während Erdmann 48,6 C, 3,1 H und 14,4 Cl gefunden hat.

Bibromeuxanthinsäure:

	Gerhardts Formel $C_{21}H_{16}Br_2O_{11}$	$C_{19}H_{14}Br_2O_{10}$	Erdmann gefunden
C	41,72	40,57	40,56
H	2,65	2,44	2,65
Br	26,49	28,4	28,36

Nitroeuxanthinsäure:

	Gerhardts Formel $C_{21}H_{17}(NO_2)O_{11}$	$C_{19}H_{15}(NO_2)O_{10}$	Erdmann gefunden
C	51,32	50,78	50,75
H	3,46	3,34	3,36
N	2,85	3,12	3,23

Nach diesen Tatsachen kann es wohl als bewiesen angenommen werden, daß dem Euxanthon die Formel $C_{13}H_8O_4$ und der Euxanthinsäure die Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$ zukommt.



66. Arno Behr: Einige Derivate des Tetraphenyläthylens.

(Berlin; Ber. 5, 277 [1872].)

Vor einiger Zeit (Ber. 3, 751) habe ich das Tetraphenyläthylen beschrieben, einen Kohlenwasserstoff, den ich aus dem Chlorid des Benzophenons mit molekularem Silber erhalten hatte:

$$[(C_6H_5)_2CCl_2]_2 + Ag_4 = 4\,AgCl + C_2(C_6H_5)_4.$$

Ich habe jetzt einige sauerstoffhaltige Derivate dieses Körpers dargestellt, über die ich im folgenden kurz berichten will.

Tetraphenyläthylenoxyd: $C_2(C_6H_5)_4O$. Versetzt man die Lösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig mit der halben Gewichtsmenge Chromsäure, die in demselben Mittel gelöst ist, und kocht, bis die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat, so erfüllt sie sich beim Abkühlen mit feinen, weißen Nadeln, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig rein und vom Schmelzpunkt 193 bis 194° erhalten werden. Die Formel $C_{26}H_{20}O$ verlangt:

C	89,66	Gefunden:	C	89,77
H	5,75		H	6,05

Der Körper löst sich und kristallisiert leicht in Eisessig, Benzol, Äther. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet er eine Sulfosäure. Stark erhitzt, verflüchtigt er sich ohne Rückstand.

Durch einen Überschuß von Chromsäure wird dieser Körper, wie der Kohlenwasserstoff selbst, in Benzophenon verwandelt:



$$C_2(C_6H_5)_4 + O_2 = 2\,CO(C_6H_5)_2.$$

Das Benzophenon war leicht an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen. Sein Schmelzpunkt lag bei 48°; es war also das gewöhnliche Benzophenon zurückgebildet worden.

Tetraphenyläthylentetrasulfosäure. — Man erhält die Sulfosäure leicht, wenn man das Tetraphenyläthylen mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Es löst sich darin zu einer bräunlichgrünen Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt, eine gelbe Lösung gibt. Ich habe kein Salz dieser Säure gefunden, das sich seinen Eigenschaften nach zur Reindarstellung eignete. Das Barytsalz, mit dem ich es zunächst zu tun hatte, ist, wie die anderen, in Wasser sehr leicht löslich und kristallisiert nicht. Analysen verschiedener unvollkommen gereinigter Produkte lieferten Zahlen, die auf eine vierfache Substitution durch Sulfogruppen hinwiesen.

Tetraoxytetraphenyläthylen: $C_2(C_6H_4OH)_4$. Zur Darstellung dieses Körpers habe ich das rohe Barytsalz, wie es nach der Neutralisation mit $BaCO_3$ durch Eindampfen erhalten wurde, verwendet. Trägt man dieses Salz in die dreifache Gewichtsmenge Kali, das eben zum Schmelzen gebracht ist, ein, so wird die Masse braunrot. In diesem Stadium scheidet jedoch HCl noch nichts ab. Nach einigen Minuten wird die Masse gleichmäßig gelb und damit ist die Reaktion vollendet. Man erhält mit Wasser eine gelbe Lösung, die sich an der Luft rasch grün färbt. HCl scheidet daraus unter Entwickelung von viel SO_2 einen reichlichen, fast weißen Niederschlag ab. Wenn man diesen Niederschlag zu wiederholten Malen mit immer konzentrierterer heißer Essigsäure auszieht, so erhält man Kristallisationen von farblosen, sehr dünnen Blättchen, die aber bei längerem Stehen mit der Flüssigkeit und immer beim Filtrieren und Trocknen eine schwach violette Farbe annehmen. Einmal trocken, verändern sie sich nicht weiter an der Luft. Sie können bis auf 300° erhitzt werden, ohne zu schmelzen; in höherer Temperatur schmelzen sie und sind zum Teil flüchtig.

Die Analysen führen zu der Formel $C_{26}H_{20}O_4$.

	Berechnet	Gefunden I	II	III	Durchschnitt
C	78,78	78,23	78,04	77,80	78,02
H	5,05	5,32	5,07	5,12	5,17

In seinen Lösungen in Eisessig, Alkohol und Äther wird das Tetraoxytetraphenyläthylen leicht oxydiert. Zur Reindarstellung des Oxydationsproduktes eignet sich am besten das Eisenchlorid. Versetzt man

die Lösung des Tetraoxytetraphenyläthylens in Eisessig, nachdem sie erkaltet ist, mit einer Lösung von Eisenchlorid in Eisessig, so wird die Flüssigkeit dunkel blutrot und undurchsichtig, und es beginnt die Ausscheidung von grün metallisch glänzenden Kristallen, die sich als schweres Pulver zu Boden setzen. Die Kristalle halten in diesem Zustande noch Wasser zurück, das sie nur sehr schwer abgeben.

Zwei Analysen mit Substanz, die im Vakuum, resp. bei 150°, getrocknet war, sprachen für die Formel $C_{26}H_{18}O_4 + {}^1/_2\,H_2O$.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	77,42	76,85	77,24
H	4,71	4,84	4,67

Beim Erhitzen auf 180° bis zu konstantem Gewicht verlor die Substanz noch 1,92 Proz. H_2O; berechnet: 2,23. Für Substanz verschiedener Darstellung, die bei 180° getrocknet war, wurde gefunden:

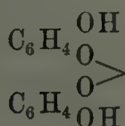
	I	II	Berechnet für $C_{26}H_{18}O_4$
C	77,86	77,77	79,18
H	4,79	4,77	4,57

Das Defizit im C-Gehalt wird geringer, wenn man die beiden ersten Analysen für wasserfreie Substanz umrechnet; man erhält:

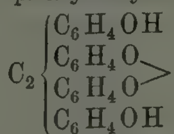
	I	II	Berechnet
C	78,34	78,74	79,18
H	4,72	4,55	4,57

Aller Analogie nach sind durch das Eisenchlorid im Tetraoxytetraphenyläthylen 2 Hydroxylwasserstoffe oxydiert worden und dafür einmal die Chinongruppe O_2 entstanden. Der übereinstimmend gefundene Wasserstoffgehalt schließt die Annahme, daß alle 4 Hydroxylwasserstoffe von der Oxydation betroffen wären, aus. Der Körper ließe sich mit dem Chinhydron vergleichen und würde sich schematisch so darstellen:

Chinhydron



Farbstoff aus Tetraoxytetraphenyläthylen



Die grünen Kristalle geben zerrieben ein rotes Pulver. Sie lösen sich nicht in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, wenig in Alkohol. Beim Kochen mit Eisessig verändern sie sich. Alkalien lösen sie mit intensiv blaugrüner Farbe; Säuren fällen daraus je nach der Konzentration hell- oder dunkelrote Niederschläge. Durch Versetzen einer alkalischen Lösung der Substanz mit Alaun erhält man eine schmutziggrüne Tonerdeverbindung. Durch Zinkstaub wird die alkalische Lösung leicht reduziert.

Der Körper ist ein weiteres erläuterndes Beispiel zu der Annahme, daß die chinonartige Bindung zweier Sauerstoffatome im Molekül die

betreffenden Verbindungen zu gefärbten macht. Andererseits steht er in Verbindung mit der kürzlich von Baeyer entdeckten Klasse der Phenolfarbstoffe. Das Tetraoxytetraphenyläthylen besteht eben aus 4 Phenolen, die durch die Gruppe C_2 zusammengehalten werden und geht durch Oxydation in die gefärbte Substanz über, wie umgekehrt die Phenolfarbstoffe durch Reduktion ungefärbte Hydroverbindungen liefern.

---

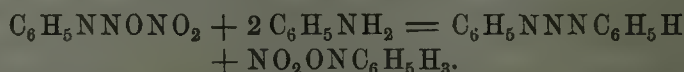
85. Mit C. Jaeger: Über die Amide des Diazobenzols.

Erste Mitteilung.

(Straßburg; Ber. 8, 148 [1875].)

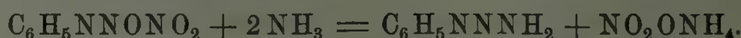
Kekulé hat bekanntlich für das Griesssche Diazoamidobenzol die Formel $C_6H_5NNNC_6H_5H$ gegeben, wonach dieser Körper als das phenylierte Diazobenzolamid aufzufassen ist. In neuester Zeit ist nun Griess[1] auf diese Substanz wieder zurückgekommen und hat, auf einige neue Versuche gestützt, die Richtigkeit dieser Formel in Zweifel gezogen, indem er dafür die Formel $C_6H_4{=}NH{=}NH{=}NH{=}C_6H_4$ vorschlägt. Wir haben nun gelegentlich eine Reihe von Beobachtungen gemacht, welche diese Frage, wenigstens in bezug auf die Rolle, die das Anilin bei der Bildung des Diazoamidobenzols spielt, endgültig entscheiden dürften, und zwar zugunsten der Kekuléschen Theorie.

Bei der Einwirkung des Anilins auf ein Salz des Diazobenzols bildet sich nach Kekulé ein phenyliertes Amid:



$$C_6H_5NNONO_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = C_6H_5NNNC_6H_5H + NO_2ONC_6H_5H_3.$$

Man sollte demnach erwarten, daß NH_3 nach folgender Gleichung das Amid selbst bilden würde:



$$C_6H_5NNONO_2 + 2\,NH_3 = C_6H_5NNNH_2 + NO_2ONH_4.$$

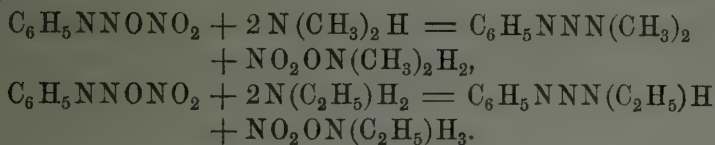
Nun weiß man aber nach Griess, daß diese letzte Reaktion nicht in diesem einfachen Sinne verläuft, sondern Veranlassung zur Entstehung komplizierter Produkte gibt. Es mag dieser Umstand dazu beigetragen haben, die Richtigkeit der Kekuléschen Theorie in zweifelhaftem Lichte erscheinen zu lassen, indem man geneigt sein konnte, dem Phenyl des Anilins bei der Bildung des Diazoamidobenzols eine eigentümliche Rolle zuzuschreiben. Daß dem nicht so ist, geht aus unseren Versuchen hervor, welche zeigen, daß man dem Phenyl Kohlenwasserstoffgruppen aus der Grubengasreihe substituieren kann, ohne daß der Charakter der Verbindungen eine erhebliche Veränderung erleidet.

Dimethylamin und Äthylamin geben nämlich mit einem Salze des Diazobenzols Verbindungen, welche sich durchaus wie das Diazoamido-

---

[1]) Ber. 7, 1618.

benzol verhalten und bei den verschiedensten Zersetzungen immer wieder dieselben Basen liefern. Da nun beim Dimethylamin zwei Wasserstoffe des Ammoniaks durch Methyl festgelegt sind, so geht daraus hervor, daß man die entsprechenden Substanzen ebenfalls von der NH_2-Gruppe ableiten und wie das Diazoamidobenzol nach Kekulé als Amide des Diazobenzols auffassen muß. Die Gleichungen, nach denen sich diese Körper bilden, sind in Übereinstimmung mit den obigen folgende:



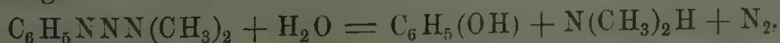
$$C_6H_5NNONO_2 + 2N(CH_3)_2H = C_6H_5NNN(CH_3)_2 + NO_2ON(CH_3)_2H_2,$$
$$C_6H_5NNONO_2 + 2N(C_2H_5)H_2 = C_6H_5NNN(C_2H_5)H + NO_2ON(C_2H_5)H_3.$$

Wir schlagen daher für dieselben die Namen Diazobenzoldimethylamid und Diazobenzoläthylamid vor, und für das Diazoamidobenzol den Namen Diazobenzolphenylamid. Eine weitere Bestätigung findet diese Ansicht in dem Umstande, daß tertiäre Basen wie Trimethylamin nicht derartige Produkte liefern, sondern sich, wenigstens dem äußeren Aussehen nach, ähnlich wie Ammoniak verhalten. Hervorzuheben ist ferner noch die große Ähnlichkeit zwischen dem Dimethyl- und Äthyldiazobenzolamid und dem Diazobenzolimid von Griess. Diese Ähnlichkeit ist aber nur eine äußerliche; chemisch verhalten sie sich ganz verschieden, und es haben unsere Versuche kein weiteres Licht auf diesen rätselhaften Körper geworfen.

Diazobenzoldimethylamid.

Bringt man Dimethylamin mit salpetersaurem Diazobenzol in wässeriger Lösung zusammen, so scheidet sich das Diazobenzoldimethylamid als gelbliches Öl ab. Zur Reinigung wurde es mehrere Mal mit Wasserdämpfen überdestilliert und mit Chlorcalcium getrocknet. Es scheint indessen das darin enthaltene Wasser auf diese Weise nicht vollständig entfernt werden zu können, da die Analyse des Öls niemals übereinstimmende Zahlen gab. Das Diazobenzoldimethylamid ist ein schwach gelbliches, eigentümlich aromatisch, dem Diazobenzolimid ähnlich riechendes Öl, welches sich längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren läßt. In sehr kleinen Mengen erhitzt, destilliert es ohne Zersetzung über, bei größeren Quantitäten tritt eine ziemlich lebhafte Explosion ein, wobei Dimethylamin gebildet wird.

Das Diazobenzoldimethylamid ist in Wasser und Alkalien so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich sehr leicht in Äther, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln, sowie in Säuren, und besitzt überhaupt die Eigenschaften einer schwachen Basis. Die Salze der meisten Säuren sind aber sehr unbeständig, die wässerige Lösung zersetzt sich schon in der Kälte nach kurzer Zeit, beim Erwärmen sofort, nach folgender Gleichung:



$$C_6H_5NNN(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_5(OH) + N(CH_3)_2H + N_2.$$

was dem Verhalten des Diazobenzolphenylamids vollständig entspricht. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung des Öls in wasserfreiem Äther erhält man farblose Kristalle, die offenbar das Salzsäuresalz sind, sich aber nicht zur Untersuchung eigneten, weil sie schon unter dem Äther durch Wasseranziehung zerfließen und sich in kurzer Zeit zersetzen. Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein schön gelbes, kristallinisches Doppelsalz, welches aber auch keine stimmenden Zahlen lieferte.

Dagegen besitzt das Pikrinsäuresalz gute Eigenschaften und gestattet, die Zusammensetzung der Base mit Genauigkeit festzustellen. In ätherischer Lösung mit Pikrinsäure zusammengebracht, gibt das Öl einen Niederschlag von gelben Nadeln, die in Äther schwer löslich sind, daraus aber ohne Zersetzung umkristallisiert werden können.

Die Formel



$$C_6H_5NNN(CH_3)_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH = C_{14}H_{14}N_6O_7$$

verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	44,44	44,50
H	3,7	3,9

Bei längerem Aufbewahren zersetzte sich die Substanz, besonders wenn sie nicht umkristallisiert war. Von Alkalien wird die ursprüngliche Base anscheinend in ganz reinem Zustande daraus abgeschieden.

Diazobenzoläthylamid.

Dieser Körper bildet sich genau wie der eben beschriebene und hat ganz dieselben Eigenschaften. Das Pikrinsäuresalz, welches übrigens etwas leichter zersetzbar zu sein scheint, ist isomer mit dem vorigen und gab folgende Zahlen:

Die Formel



$$C_6H_5NNN(C_2H_5)H + C_6H_2(NO_2)_3OH = C_{14}H_{14}N_6O_7$$

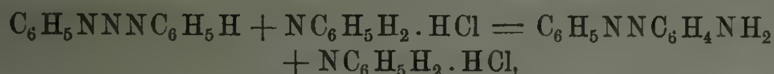
verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	44,44	44,8
H	3,7	3,5

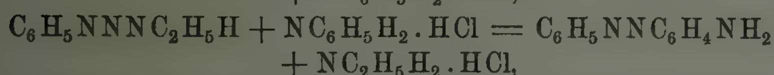
Das Diazobenzoläthylamid ist wahrscheinlich identisch mit dem von Griess durch Einwirkung des Diazobenzolperbromids auf Äthylamin erhaltenen Äthyldiazobenzolimid, von dem er angibt, daß es ein dem Diazobenzolimid sehr ähnliches Öl sei.

Die Diazoverbindungen geben bekanntlich mit Amiden und Phenolen Azoverbindungen, z. B. das Amidoazobenzol und das Oxyazobenzol. Auch in dieser Hinsicht verhalten sich die beschriebenen Körper genau wie Amide des Diazobenzols.

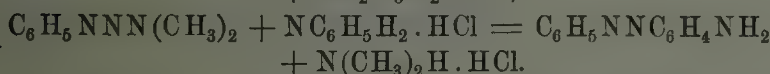
Bringt man die beiden Öle in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Anilin zusammen, so färbt sich die Lösung allmählich rot und Wasser scheidet nach einigen Tagen daraus Amidoazobenzol ab, während sich in der Flüssigkeit salzsaures Dimethylamin oder Äthylamin findet. Ein Vorgang, der vollständig dem Verhalten des Diazobenzolphenylamids entspricht:



$$C_6H_5NNNC_6H_5H + NC_6H_5H_2 . HCl = C_6H_5NNC_6H_4NH_2 + NC_6H_5H_2 . HCl,$$



$$C_6H_5NNNC_2H_5H + NC_6H_5H_2 . HCl = C_6H_5NNC_6H_4NH_2 + NC_2H_5H_2 . HCl,$$



$$C_6H_5NNN(CH_3)_2 + NC_6H_5H_2 . HCl = C_6H_5NNC_6H_4NH_2 + N(CH_3)_2H . HCl.$$

Diazobenzolimid wird unter gleichen Umständen nicht verändert.

Um einen Diazokörper in ein Oxyazobenzol überzuführen, eignet sich das Resorcin wegen der schönen Eigenschaften des entsprechenden Dioxyazobenzols am besten. Man kann diese Substanz nach der Methode, welche Kekulé und Hidegh[1]) beim Phenol angewendet haben, sehr leicht darstellen, wenn man eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit überschüssigem Resorcin versetzt und dann verdünnte Kalilauge zugibt. Säuren fällen aus der dunkelroten Lösung einen schönen, roten Niederschlag, der aus Äther in dunkelroten Nadeln kristallisiert.

Die Formel $C_6H_5NNC_6H_3(OH)_2 = C_{12}H_{10}N_2O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	67,29	67,26
H	4,67	4,51
N	13,09	12,9

Beim Erhitzen sublimiert die Verbindung, wobei ein Teil verkohlt. Das Sublimat schmilzt bei 166°.

Erhitzt man nun Diazobenzoldimethylamid mit Resorcin, so erhält man unter Dimethylaminentwickelung dasselbe Produkt:



$$C_6H_5NNN(CH_3)_2 + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_5NNC_6H_3(OH)_2 + N(CH_3)_2H.$$

---

87. Darstellung des Brenzkatechins.

(Straßburg; Ber. 8, 153 [1875].)

Hugo Müller hat zuerst beobachtet, daß Buchenholzteerkreosot durch Jodphosphor in Jodmethyl und Phenole gespalten wird. v. Gorup-Besanez[2]) hat dann nach derselben Methode Brenzkatechin daraus dargestellt, und Marasse[3]) hat endlich durch Erhitzen der bei 200 bis

[1]) Ber. 3, 233. — [2]) Lieb. Ann. 143, 166. — [3]) Lieb. Ann. 152, 68.

203° siedenden Fraktion des Kreosots mit destillierter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150° dieselbe Spaltung bewirkt. Da die letztere Methode sich nicht für größere Operationen eignet und bei der ersteren schmierige Nebenprodukte entstehen, habe ich mich bemüht, günstigere Bedingungen aufzufinden.

Derjenige Bestandteil des rheinischen Buchenholzteerkreosots, welcher Brenzkatechin liefert, ist bekanntlich das Guajakol vom Siedepunkt 200°; zu den nachfolgenden Versuchen diente die bei 200 bis 205° übergehende Fraktion.

Es hat sich dabei herausgestellt, daß trockenes Jodwasserstoffsäuregas die Spaltung des Guajakols in Jodmethyl und Brenzkatechin bei 195 bis 200° momentan und ganz glatt bewirkt, und daß keine Nebenreaktionen stattfinden, solange noch unzersetztes Guajakol zugegen ist. Hiernach hat sich folgendes Verfahren ergeben.

Um zunächst einen gleichmäßigen Strom von HJ zu erhalten, erhitzt man PJ_3, welches ein wenig überschüssigen Phosphor enthält, im Wasserbade, und läßt wässerige Jodwasserstoffsäure tropfenweise dazu treten. Die Aufstellung des ganzen Apparates kann zweckmäßig in folgender Weise geschehen.

Der Jodphosphor befindet sich in einer kleinen, mit Tropfapparat versehenen, tubulierten Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals, an den ein ziemlich weites Glasrohr angeschmolzen ist, welches in das in einer tubulierten Retorte befindliche Kreosot eintaucht. Die im Ölbade auf 195 bis 200° erwärmte Retorte ist mit absteigendem Halse mit einer im Wasserbade auf 100° erwärmten, tubulierten Retorte verbunden, in deren Tubus ein Glasrohr befestigt ist, das durch einen absteigenden Kühler hindurchgeht und in einer etwas Wasser enthaltenden Flasche endigt, ohne jedoch darin einzutauchen. Setzt man nun die Jodwasserstoffentwickelung in Gang, so bemerkt man im Kühler die Verdichtung von Jodmethyl, welches in gleichmäßigem Strome ins Wasser tropft, das seinerseits unzersetzt gebliebenes Jodwasserstoffgas aufnimmt. Zu gleicher Zeit destilliert eine nicht beträchtliche Menge Kreosot in die Vorlage über. Sowie die Bildung des Jodmethyls aufhört, und sich rote Streifen an der Retortenwand zeigen, wird die Operation unterbrochen, weil sonst anderweitige Zersetzungen eintreten. Der Retorteninhalt wird fraktioniert. 1 Kilo Buchenholzteerkreosot vom Siedepunkt 200 bis 205° gab so behandelt 275 g einer Fraktion, die bei 220 bis 250° überging und nach dem Abkühlen vollständig erstarrte. Zur Reinigung wurde das Brenzkatechin aus Benzol umkristallisiert. Obige Menge lieferte so allerdings nur 46 g ganz reines Brenzkatechin, indessen ist an der Geringfügigkeit der Ausbeute offenbar nur die Anwesenheit der anderen, aus dem Kreosot stammenden, flüssigen Phenole schuld, welche das Brenzkatechin in Lösung halten. Die Reaktion der Jodwasserstoffsäure verläuft anscheinend ganz quantitativ, und ich bin überzeugt, daß man bei Anwendung von reinem Guajakol, welches mir

nicht zu Gebote stand, nahezu die theoretische Menge erhalten würde. Jod geht bei der Operation nicht verloren, da der größte Teil als sehr reines Jodmethyl gewonnen wird und der Rest als wässerige Jodwasserstoffsäure, welche bei einer neuen Operation zur Entwickelung von Jodwasserstoffgas dienen kann. Die beschriebene Methode empfiehlt sich besonders beim Arbeiten im größeren Maßstabe und kann gewiß auch in anderen ähnlichen Fällen mit Vorteil Anwendung finden.

---

96. Mit C. Jäger: Über die Amide des Diazobenzols.

Zweite Mitteilung.

(Straßburg; Ber. 8, 893 [1875].)

Der ersten Mitteilung in diesen Berichten [1]) haben wir noch folgendes beizufügen.

Die Verbindung des Diazobenzols mit basischen Amiden scheint eine ganz allgemeine Reaktion zu sein. Wir haben sogar mit Piperidin einen den Diazobenzolamiden vollständig analogen Körper erhalten. Gießt man wässerige Lösungen von reinem Piperidin und salpetersaurem Diazobenzol zusammen, so erhält man Diazobenzolpiperidin, $C_6H_5—N=N—N=C_5H_{10}$, in öligen Tropfen ausgeschieden, welche nach der Destillation mit Wasserdämpfen zu einer kristallinischen Masse erstarren. Durch Umkristallisieren aus Petroleumäther, Benzol oder Äther erhält man die Kristalle zum Teil ganz frei von sonst anhaftenden, dunkelrot gefärbten Zersetzungsprodukten. Die Analyse derselben ergab:



$C_6H_5—N=N—N=C_5H_{10}$.

	Berechnet	Gefunden
C	69,84	69,74
H	7,94	8,16
N	22,22	22,50
	100,00	100,40

Diese Kristalle sind trotz ihrer Größe nicht meßbar, weil zu schlecht ausgebildet. Sie besitzen schwach gelbe Farbe und einen eigentümlichen Geruch, welcher an frisch gebackenes Brot erinnert. Schmelzpunkt 41°. Die sonstigen Eigenschaften und Reaktionen dieses Körpers sind dieselben wie die der anderen Diazobenzolamide. Ganz abweichend ist nur sein Verhalten gegen Pikrinsäure. Bringt man diese beiden Körper in ätherischer Lösung zusammen, so entsteht derselbe Niederschlag von gelben, goldglänzenden Kristallen, wie bei den Dimethyl- und Äthylverbindungen, aber die Analyse ergibt Zahlen, welche nicht auf pikrin-

---

[1]) Ber. 8, 148.

saures Diazobenzolpiperidin, sondern ziemlich genau auf pikrinsaures Diazobenzol stimmen:



$$C_6H_5—N{=}N—O—C_6H_2(NO_2)_3.$$

	Berechnet	Gefunden	
C	43,24	43,39	43,43
H	2,10	2,40	2,5

Wir versuchten deshalb, dieses Salz direkt darzustellen durch Zusammenbringen der wässerigen Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und pikrinsaurem Natrium und erhielten einen gelben, kristallinischen Niederschlag, welcher in allen Eigenschaften mit dem obigen vollständig übereinstimmt. Beide sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol. Wenn man sie in kleinen Mengen langsam erhitzt, zersetzen sie sich bei 95 bis 100°; beim rascheren Erhitzen in etwas größeren Quantitäten verpuffen sie. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich unter Entwickelung von Phenolgeruch, mit siedendem Alkohol ohne Phenolgeruch. Es läßt sich also merkwürdigerweise ein pikrinsaures Diazobenzolpiperidin wenigstens auf diese Art nicht darstellen, man erhält einen Niederschlag von pikrinsaurem Diazobenzol und pikrinsaures Piperidin bleibt in der ätherischen Lösung.

---

103. Amidophtalsäure.

(München; Ber. 10, 124 [1877].)

Die Amidophtalsäure ist noch höchst ungenügend und die Oxyphtalsäure als Derivat der Phtalsäure noch gar nicht bekannt, ich habe daher schon vor längerer Zeit Herrn Bührig veranlaßt, sich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen.

Nach einer Unterbrechung dieser Untersuchung, welche durch die Abreise desselben verursacht war, hat Herr W. Koenigs die Fortsetzung der Arbeit übernommen, deren Resultate wegen des Interesses, welches die Oxyphtalsäure inzwischen erregt hat, im folgenden mitgeteilt werden sollen, obgleich es wünschenswert gewesen wäre, die Veröffentlichung noch etwas hinausschieben zu können.

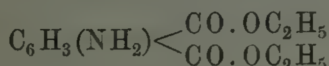
Die Untersuchung der Amidophtalsäure bietet wegen ihrer Unbeständigkeit eigentümliche Schwierigkeiten dar. So hat Hugo Müller, der Entdecker derselben, nur ein zersetztes Produkt in Händen gehabt, und Faust hat bei der Einwirkung von Salzsäure und Zinn auf Nitrophtalsäure nicht Amidophtalsäure, sondern Amidobenzoesäure erhalten. Es geht dies so weit, daß die Amidophtalsäure sich schon beim Eindunsten der wässerigen Lösung unter Gelbfärbung zersetzt.

Wegen der leichten Oxydierbarkeit der Säure kann man sie auch nicht durch salpetrige Säure in Oxyphtalsäure überführen, es tritt sofort intensive Gelbfärbung und anderweitige Zersetzung ein. Bessere Resultate

erhält man indessen, wenn man sich anstatt der freien Nitrophtalsäure des Äthers derselben bedient.

Nitrophtalsäureäther, durch Einwirkung von Salzsäure auf eine erhitzte alkoholische Lösung der Säure erhalten, wird durch Behandeln mit kohlensaurem Natron von beigemengtem saurem Äther befreit. Zu einer Lösung des so erhaltenen, leicht kristallisierenden, neutralen Äthers in 2 Vol. Alkohol setzt man 10 Vol. Salzsäure (spez. Gew. 1,09) und trägt unter häufigem Schütteln und Kühlen mit Eis allmählich Zinkstaub ein, bis alle Öltropfen verschwunden sind und sich deutliche Gasentwickelung zeigt. Die Flüssigkeit wird darauf mit Wasser verdünnt, die Säure mit kohlensaurem Natron nahezu abgestumpft und dann essigsaures Natron hinzugefügt. Der Amidophtalsäureäther scheidet sich dabei in farblosen Tropfen ab, die sich bald zu Kristallen vereinigen. Aus Alkohol kristallisiert der Äther in großen, farblosen, kurzen Prismen, welche nach Messungen des Herrn Groth dem monoklinen System angehören.

Für die Formel



$$C_6H_3(NH_2)<\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{matrix}$$

wurde:

	Berechnet	Gefunden
C	60,77	60,97
H	6,33	6,7
N	5,9	5,9

Der Amidophtalsäureäther löst sich ohne Veränderung in Salzsäure auf und wird durch Neutralisation oder Zusatz von essigsaurem Natron aus der Lösung gefällt.

Versetzt man eine saure Lösung des Äthers mit salpetrigsaurem Kali und erwärmt sie, so scheidet sich ein Öl ab, welches nicht kristallisiert und auch nicht ohne Zersetzung destillierbar ist. Durch Kochen mit Kalilauge wird es verseift und gibt eine Säure, welche sehr leicht löslich ist und zu einem Firnis eintrocknet.

Diese Säure ist aller Wahrscheinlichkeit nach Oxyphtalsäure.

Die Verfolgung des Gegenstandes bleibt vorbehalten.

---

104. Diphenylenglycolsäure.

(München; Ber. 10, 125 [1877].)

Graebe[1]) hat in seiner Untersuchung über das Phenanthren die Angabe gemacht, daß das Phenanthrenchinon, mit Kalilauge gekocht, erst schmutziggrün wird und sich dann mit rotbrauner Farbe löst. Er fand ferner, daß bei Wasserzusatz und Zutritt von Luft aus dieser Lösung die grüne Kaliumverbindung des Phenanthrenchinhydrons ab-

---

[1]) Lieb. Ann. 167, 145.

geschieden wird, und daß bei stärkerem Eindampfen und Erhitzen die Schmelze unter Entwickelung von Diphenyldämpfen farblos wird.

Nach einer Mitteilung meines Freundes Heinrich Caro sind diese Beobachtungen unvollständig, indem sich beim Kochen des Phenanthrenchinons mit Kali- oder Natronlauge unter geeigneten Umständen eine neue, farblose, schön kristallisierende Säure bildet, welche ein gut kristallisierendes Kalksalz liefert und leicht daran erkannt werden kann, daß sie, mit Schwefelsäure erwärmt, eine blaue Lösung gibt. Herr Caro hat diese Substanz nur vorläufig untersucht und mir die weitere Verfolgung derselben überlassen. Ich habe infolgedessen Herrn Paul Friedlaender veranlaßt, den Körper, welchen man seinem Verhalten nach Diphenylenglycolsäure nennen kann, eingehender zu studieren und teile im folgenden seinen Bericht über die ersten Resultate dieser Untersuchung mit.

Erwärmt man Phenanthrenchinon mit Natronlauge in einer Schale, so färbt sich dasselbe, wie Graebe beobachtet hat, braungrün und geht zum Teil mit brauner Farbe in Lösung. Bei längerem Kochen wird die Lösung farblos, wobei das Auftreten von Diphenyl sich deutlich durch den Geruch erkennen läßt. Auf Zusatz einer Säure scheiden sich jetzt schwach gelblich gefärbte Kristalle eines Körpers aus, der mit den als Zwischenprodukten gebildeten Hydrochinonen nicht die mindeste Ähnlichkeit zeigt. Derselbe ist schon nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser vollkommen rein und bildet dann weiße Blättchen, welche bei 161 bis 162° schmelzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, bleibt derselbe in der Kälte farblos, beim Erwärmen löst er sich mit prachtvoll indigoblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Dasselbe Verhalten zeigt der geschmolzene Körper schon in der Kälte. Von Alkalien wird er leicht und ohne Färbung gelöst, Säuren fällen ihn aus der Lösung unverändert aus.

Die Analyse der aus Wasser umkristallisierten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab Zahlen, welche auf die Formel



$$C_{14}H_{10}O_3 + {}^1/_2\,H_2O$$

stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	71,49	71,59
H	4,63	4,67

Bei 80° geht das Kristallwasser fort,

	Berechnet	Gefunden
Verlust:	3,59	3,72

und man erhält jetzt Zahlen, welche der Formel

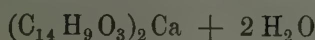


$$C_{14}H_{10}O_3$$

entsprechen.

	Berechnet	Gefunden
C	74,36	74,54
H	4,33	4,36

Die Zusammensetzung der Säure wird durch die Analyse des Kalksalzes bestätigt, welches leicht durch Kochen derselben mit Kalkmilch erhalten wird. Nach Entfernen des überschüssigen Kalkes und Eindampfen kristallisiert das Salz in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Kristallen aus, welche die Zusammensetzung

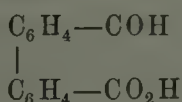


$$(C_{14}H_9O_3)_2Ca + 2H_2O$$

besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	64,80	64,95
H	4,17	4,43
Ca	7,6	7,83

Vergleicht man die Zusammensetzung der neuen Säure $C_{14}H_{10}O_3$ mit der des Phenanthrenchinons $C_{14}H_8O_2$, so ergibt sich, daß sie durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser aus dem letzteren entstanden ist. Die einfachste Annahme über ihre Konstitution wäre daher die, daß die Chinongruppe C_2O_2 des Phenanthrenchinons sich durch Aufnahme von Wasser in eine Aldehyd- und eine Säuregruppe verwandelte unter Bildung der Aldehydosäure der Diphensäure:

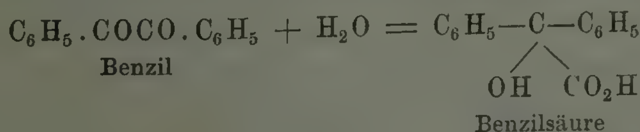


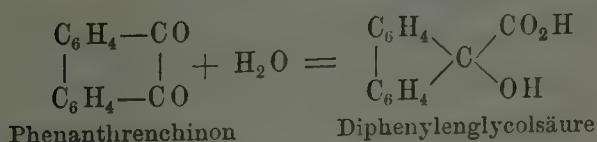
$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}COH \\ | \\ C_6H_4\text{—}CO_2H \end{array}$$

Eine solche Säure müßte aber bei der Oxydation Diphensäure geben und dies ist nun nicht der Fall.

Erhitzt man die Substanz mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, so spaltet sich Kohlensäure ab, und man erhält einen in Wasser und Alkalien unlöslichen Körper, der, aus Alkohol umkristallisiert, bei 82° schmilzt und der Analyse nach Diphenylenketon ist.

Hiernach ist es wahrscheinlich, daß das Phenanthrenchinon beim Kochen mit Natronlauge eine ähnliche Umwandlung erfährt wie das Benzil, indem durch Wasseraufnahme und molekulare Umlagerung eine der Benzilsäure entsprechende Diphenylenglycolsäure entsteht:





Die weitere Untersuchung bleibt vorbehalten.

105a. Paul Friedlaender: Über eine neue Säure aus Phenanthrenchinon.

(München; Ber. 10, 534 [1877].)

In einer früheren Mitteilung[1]) berichtet Herr Prof. Baeyer über eine Untersuchung, die ich auf seine Veranlassung über eine von Herrn Caro aus Phenanthrenchinon dargestellte Säure unternommen hatte. Der weitere Verlauf derselben hat zu Resultaten geführt, welche ich, obwohl die Arbeit noch nicht vollendet ist, schon jetzt zu veröffentlichen für zweckmäßig halte, da inzwischen das Phenanthrenchinon von verschiedener Seite Gegenstand eingehender Untersuchung geworden ist.

Diphenylenglycolsäure.

Zur Darstellung dieser (bereits im zweiten Heft dieser Berichte kurz beschriebenen) Säure wurde käufliches Phenanthrenchinon mit konzentrierter Natronlauge in Abdampfschalen unter Erneuerung des Wassers gekocht, bis sich der größte Teil desselben zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hatte. Aus der mit Wasser verdünnten abfiltrierten, braunen Lösung fällt die Diphenylenglycolsäure auf Zusatz von Salzsäure in mehr oder weniger braun gefärbten Kristallen aus, welche sich durch Umkristallisieren aus heißem Wasser leicht von etwas unzersetztem Phenanthrenchinon, sowie einer geringen Menge eines in Natronlauge löslichen, braunen Harzes trennen lassen.

Auf diese Weise gereinigt, bildet die Säure glänzende, weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 162°, die sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem, sowie in den meisten gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Holzgeist, Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig usw., lösen.

Die Analyse der freien Säure führte zur Formel $C_{14}H_{10}O_3$.

Die Alkalisalze der Diphenylenglycolsäure sind in Wasser äußerst leicht löslich, schwerer die der alkalischen Erden, welche durch Kochen der freien Säure mit $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ usw. erhalten wurden; die Salze der schweren Metalle bilden in Wasser unlösliche Niederschläge.

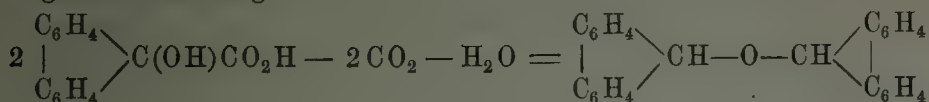
Der Äthyläther, $C_{14}H_9O_3C_2H_5$, wurde durch Einleiten von Salzsäure in die erwärmte, alkoholische Lösung der Säure erhalten; er kristallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, harten Prismen, welche bei 92° schmolzen, und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	75,64	75,59
H	5,73	5,51

Über ihren Schmelzpunkt erhitzt, verliert die Diphenylenglycolsäure Kohlensäure und Wasser, und man erhält einen harzartigen, in Natronlauge unlöslichen Körper, welcher zum größten Teil aus dem von

[1]) Ber. 10, 125.

Barbier[1]) beschriebenen Fluorenäther, $(C_{13}H_9)_2O$, besteht. Denselben Körper erhält man beim Erwärmen der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen der intensiv blau gefärbten Lösung mit Wasser. Der in beiden Fällen stattfindende Vorgang entspricht folgender Gleichung:



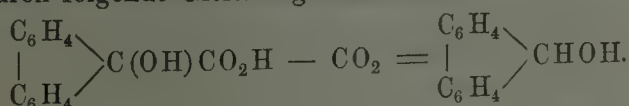
$$2\,(C_6H_4)_2{>}C(OH)CO_2H - 2\,CO_2 - H_2O = (C_6H_4)_2{>}CH-O-CH{<}(C_6H_4)_2$$

Fluorenalkohol.

Erhitzt man das Natriumsalz der Diphenylenglycolsäure auf 120°, so erhält man neben Natriumcarbonat eine Substanz, welche bei weiterem vorsichtigem Erhitzen in langen, feinen, verfilzten Nadeln sublimiert. Schneller und fast quantitativ verläuft die Reaktion beim Erhitzen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit überschüssiger Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr auf 160°. Der auf diesem Wege erhaltene Körper ist identisch mit dem von Barbier[2]) aus Diphenylenketon dargestellten Fluorenalkohol. Er ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heißem, aus dem er beim Erkalten in haarfeinen, verfilzten Nadeln auskristallisiert, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; aus letzterem Lösungsmittel wurde er in schönen, sechsseitigen Tafeln kristallisiert erhalten, welche den Schmelzpunkt 151 bis 152° (Barbier 153°) besitzen. Eine Analyse der mehrfach aus Benzol umkristallisierten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	85,96	85,71
H	5,57	5,49

Die Bildung des Fluorenalkohols aus der Diphenylenglycolsäure läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$(C_6H_4)_2{>}C(OH)CO_2H - CO_2 = (C_6H_4)_2{>}CHOH.$$

Diphenylenketon.

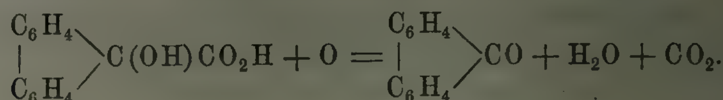
Verdünnte Chromsäuremischung greift Diphenylenglycolsäure schon bei gelindem Erwärmen leicht an; es entweicht Kohlensäure und man erhält einen gelben, in Wasser und Natronlauge unlöslichen Körper, der nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 82° bildet und bei der Verbrennung folgende auf Diphenylenketon stimmende Zahlen gab:

	Gefunden	Berechnet
C	86,45	86,67
H	4,42	4,44

---

[1]) Ber. 8, 829. — [2]) Ber. 8, 829.

Die Reaktion verläuft quantitativ nach der Gleichung:



$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>C(OH)CO_2H + O = \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>CO + H_2O + CO_2.$$

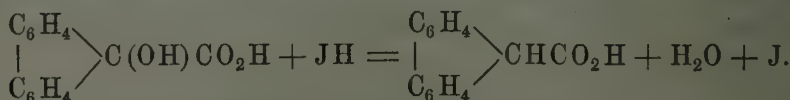
Diphenylenessigsäure.

Erhitzt man Diphenylenglycolsäure mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127⁰) und amorphem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 140⁰, so erhält man eine neue, in Natronlauge leicht lösliche Säure, welche aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure in weißen Flocken gefällt wird. Dieselbe ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Benzol, Äther und Alkohol, aus dem sie in kleinen, undeutlich ausgebildeten Kristallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt liegt unter vorhergehendem Erweichen der Substanz bei circa 220 bis 222⁰.

Bei der Analyse der mehrfach aus Alkohol umkristallisierten Säure wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{14}H_{10}O_2$
C	79,81	80,00
H	4,84	4,76

Diese Säure, die man ihrer Konstitution nach als Diphenylenessigsäure oder auch als Fluorencarbonsäure bezeichnen könnte, entsteht daher aus der Diphenylenglycolsäure durch Reduktion der OH-Gruppe:



$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>C(OH)CO_2H + JH = \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>CHCO_2H + H_2O + J.$$

Die Zusammensetzung der freien Säure wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt, welches aus dem Natriumsalz durch Silbernitrat als weißer, leicht zersetzlicher Niederschlag gefällt wird.

	Gefunden	Berechnet
C	53,38	53,00
H	3,22	2,84
Ag	33,86	34,07

Der Äthyläther, durch Einleiten von Salzsäure in die kochende alkoholische Lösung der Säure erhalten, bildet kleine, harte Kristalle vom Schmelzpunkt 165⁰.

Bei längerem Erhitzen der Fluorencarbonsäure über ihren Schmelzpunkt zersetzt sich dieselbe zum Teil in Kohlensäure und Fluoren, das in glänzenden, weißen Blättchen sublimiert; glatt und fast quantitativ erhält man dasselbe beim Erhitzen der Säure mit Natronkalk. Das schwach rötlich gefärbte Destillat liefert beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 111 bis 112⁰, welche bei der Verbrennung folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Berechnet
C	93,59	93,97
H	6,06	6,03

Ein zum Vergleich aus Diphenylenketon und Jodwasserstoffsäure dargestelltes Präparat erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem aus Fluorencarbonsäure erhaltenen.

Dibromdiphenylenglycolsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde Diphenylenglycolsäure in Wasser suspendiert und in der Kälte unter häufigem Schütteln allmählich Brom eingetragen; nach einiger Zeit hatten sich die glänzenden Blättchen der Diphenylenglycolsäure in weiße Flocken verwandelt, welche durch Auskochen mit Wasser von etwas unzersetzter Diphenylenglycolsäure getrennt wurden. Die auf diese Weise erhaltene Säure ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, aus dem sie in kleinen, verworrenen Nadeln kristallisiert, welche unter vorhergehendem Erweichen bei circa 225° schmelzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{14}H_8Br_2O_3$
C	44,23	43,75
H	2,16	2,08
Br	41,29	41,67

Der Äthyläther, erhalten durch Einleiten von Salzsäure in die erwärmte alkoholische Lösung, bildet, aus Äther kristallisiert, kleine glänzende Prismen, die bei 150 bis 151° schmelzen.

Durch verdünnte Chromsäuremischung wird die Dibromdiphenylenglycolsäure leicht in Kohlensäure und Dibromdiphenylenketon gespalten. Die weitere Untersuchung wird zeigen, ob dasselbe identisch oder isomer mit dem durch direktes Bromieren des Diphenylenketons erhaltenen Körper ist.

---

108. Über die Oxyphtalsäure.

(München; Ber. 10, 1079 [1877].)

Die Darstellung der Oxyphtalsäure gelingt leicht durch Behandlung des Amidophtalsäureäthers mit salpetriger Säure [1]).

Der Amidophtalsäureäther läßt sich nach folgender Methode bequem in größerem Maßstabe darstellen. Die Phtalsäure wird mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure nach Fausts Vorschrift nitriert, die Nitrophtalsäure durch Zusatz von wenig Wasser abgeschieden und nach dem Absaugen der Mutterlauge und Waschen mit wenig Wasser ohne weitere Reinigung in Alkohol gelöst und 24 Stunden in der Wärme mit Salzsäuregas behandelt. Der durch Wasserzusatz gefällte Äther wird zur Entfernung des sauren Äthers mit Sodalösung gewaschen. Der so erhaltene neutrale Nitrophtalsäure-

[1]) Ber. 10, 125 [1877].

äther wird in Mengen von 20 g in 100 g absolutem Alkohol gelöst, mit 200 g konzentrierter Salzsäure versetzt und zu dieser Flüssigkeit Zinkstaub in kleinen Portionen (höchstens eine Messerspitze) unter Umschütteln und Abkühlen hinzugefügt, bis keine öligen Tropfen mehr wahrzunehmen sind und deutliche Wasserstoffentwickelung stattfindet. Nach dem Filtrieren der mit Wasser verdünnten Lösung wird mit Soda nahezu neutralisiert und darauf essigsaures Natron zugesetzt, wobei sich der Amidophtalsäureäther in öligen, bald kristallinisch erstarrenden Öltropfen abscheidet. Die Operation nimmt $1^1/_2$ bis 2 Stunden in Anspruch, man kann aber mehrere Portionen zu gleicher Zeit in Arbeit nehmen und erhält aus 100 Tln. Nitrophtalsäureäther circa 68 Tle. aus Alkohol umkristallisierten Amidophtalsäureäther, d. h. etwa 80 Proz. der berechneten Menge.

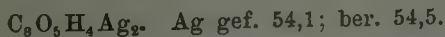
Zur Darstellung des Oxyphtalsäureäthers wird der aus Alkohol umkristallisierte Amidoäther in Portionen von 10 g in 400 g verdünnter (1 : 5) Schwefelsäure gelöst und die trübe, etwas gelbliche Flüssigkeit durch Behandlung mit Tierkohle geklärt und entfärbt. Die größte Schwierigkeit bei der Darstellung der Oxyphtalsäure besteht in der nun folgenden Behandlung mit salpetriger Säure, weil der geringste Überschuß Veranlassung zur Bildung gelber Produkte gibt, welche nur schwer zu entfernen sind und die Ausbeute sehr verringern. Man muß daher salpetrigsaures Salz von genau bekanntem Gehalt anwenden und etwas weniger hinzusetzen als der Rechnung entspricht, was ohne Nachteil geschehen kann, da unzersetzter Amidophtalsäureäther in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt. Zu der 10 g Amidoäther enthaltenden Flüssigkeit wurde daher eine Lösung von 5 g 25 Proz. N_2O_3 enthaltendem salpetrigsaurem Natron in kleinen Portionen unter Umschütteln hinzugesetzt und die Masse erst bis 60°, dann nach dem Nachlassen der Stickstoffentwickelung allmählich auf 100° erwärmt. Der Oxyphtalsäureäther scheidet sich hierbei als gelbliches, leicht bewegliches Öl ab, und zwar wurden aus 10 g Amidoäther 7 bis 8 g Oxyäther erhalten. Der Oxyäther löst sich, wie schon Herr Koenigs beobachtet hat, in Kalilauge und wird durch Säuren unverändert gefällt. Er kristallisiert nicht und ist auch nicht ohne Zersetzung flüchtig, weshalb eine Analyse unterblieb. Der Äther wird nun zur Abscheidung der Säure mit sehr konzentrierter Kalilauge gekocht, bis Säuren keine öligen Tropfen mehr abscheiden. Nach der Verseifung, welche etwa 3 bis 5 Minuten in Anspruch nimmt, wird die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisiert und mit Bleizucker und basisch essigsaurem Blei gefällt. Bei einer gut verlaufenden Operation stellt das so erhaltene oxyphtalsaure Blei einen schwach hellgelb gefärbten Niederschlag dar, welcher nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff eine farblose Lösung von Oxyphtalsäure liefert. Die durch Abdampfen konzentrierte und mit Äther extrahierte Flüssigkeit gibt nach Verdunsten des Äthers eine nur schwach schmutzig gefärbte, aus mikroskopischen Tafeln bestehende Kristallmasse von Oxyphtalsäure,

welche durch Umwandeln in das Anhydrid, Sublimieren und Auflösen in Wasser vollständig gereinigt werden kann. Die nicht durch Sublimation gereinigte, noch schwach gefärbte Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen: Substanz: 0,1205 g, CO_2: 0,2343 g, H_2O: 0,0366 g. Gef. C 53,03, H 3,28 Proz. Die Formel $C_8H_6O_5$ verlangt C 52,74, H 3,29 Proz.

Um die Säure vollkommen farblos zu erhalten, löst man das durch Sublimation gewonnene, unten näher beschriebene Anhydrid in wenig heißem Wasser auf, beim Erkalten scheidet sich dann die Oxyphtalsäure in kurzen, zu großen Rosetten vereinigten Spießen aus. In heißem Wasser ist sie sehr leicht, in kaltem in mäßigem Grade löslich. Nach dem Auskristallisieren aus einer heißen Lösung enthielt die Mutterlauge nach 24stündigem Stehen bei 10° C 1 Tl. Säure auf 32,4 Tle. Wasser.

Die Substanz ist in Holzgeist, Alkohol und Aceton sehr leicht, in Äther ziemlich löslich, in Eisessig in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort leicht löslich. Kohlenwasserstoffe und ähnliche Lösungsmittel nehmen nur Spuren auf. Benzol fällt sie aus der ätherischen Lösung kristallinisch. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 180°, ist aber wegen beginnender Anhydridbildung nicht genau zu beobachten.

Die reine Oxyphtalsäure löst sich farblos in Alkalien auf. Der rohen Säure hängt, wenn zuviel salpetrige Säure angewendet worden, eine Verunreinigung aufs hartnäckigste an, welche die Lösung intensiv gelb färbt und nur durch Sublimation entfernt werden kann. Dasselbe Produkt scheint sich übrigens auch bei der Behandlung der Amidophtalsäure neben Oxyphtalsäure zu bilden und die Isolierung der letzteren außerordentlich zu erschweren. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser sehr leicht löslich; das Ammonsalz, welches übrigens beim Verdunsten leicht kristallisiert, gibt mit Bleiacetat einen weißen, amorphen Niederschlag. Salpetersaures Silber gibt damit einen farblosen, aus kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag, der in Wasser etwas löslich ist. Dieses Salz ist das oxyphtalsaure Silber:


$C_8O_5H_4Ag_2$. Ag gef. 54,1; ber. 54,5.

Die wässerige Lösung der Oxyphtalsäure färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rotgelb, die Färbung verschwindet nicht beim Erhitzen. Mäßig konzentrierte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen entsteht ein gelbes Nitroprodukt, welches sich mit gelbroter Farbe in Alkalien löst. Rauchende Salpetersäure wirkt schon in der Kälte ebenso. Salpetrige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, erst in der Wärme tritt Gelbfärbung ein. Mit verdünnter Schwefelsäure 1 : 2 und 1 : 4 auf 160 bis 180° 6 Stunden lang erhitzt, wird die Oxyphtalsäure nicht zersetzt, sie ist also unter diesen Bedingungen viel beständiger als die Amidophtalsäure, welche schon beim Kochen mit HCl in Kohlensäure und Amidobenzoesäure zerfällt. In

konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte farblos, beim Erwärmen färbt sie sich bei 180° unter Gasentwickelung braun. Beim Erhitzen einer Lösung von Oxyphtalsäure in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure — 4 Stunden auf 200° — entsteht eine dunkle Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser einen schmutzig grüngelben Niederschlag liefert. Durch Extraktion mit Äther wurde hieraus eine kristallinische Masse erhalten, welche wenigstens 3 Substanzen enthält:

1. Einen gelben, sublimierbaren Körper, welcher dem Verhalten nach Anthraflavon sein kann;
2. einen dem Phtalideïn des Phenols ähnlichen Körper, der, in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe gelöst, 3 Absorptionsstreifen zeigt;
3. eine farblose, aus Benzol in diamantglänzenden, scharf ausgebildeten Formen kristallisierende Substanz, die bei 120° schmilzt, unverändert sublimiert, sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, in Kali erst beim Schmelzen mit gelblicher Farbe löst.

Die Bildung des Anthraflavons ist leicht verständlich, wenn man annimmt, daß die Oxyphtalsäure sich, dem Verhalten der Amidophtalsäure entsprechend, in Kohlensäure und Metaoxybenzoesäure spaltet, welche ja beim Erhitzen mit Schwefelsäure Anthraflavon liefert. Die Frage, ob zwischen Oxyphtalsäure und Phenolen Anthrachinonkondensationen stattfinden können, wurde übrigens wegen dieses komplizierten Verhaltens der Säure gegen erhitzte konzentrierte Schwefelsäure nicht zu beantworten gesucht.

Natriumamalgam reduziert die Oxyphtalsäure in wässeriger Lösung sehr leicht, die entstehende Hydrooxyphtalsäure wurde aber nicht weiter verfolgt.

Anhydrid der Oxyphtalsäure.

Beim Erhitzen verhält sich die Oxyphtalsäure wie die Phtalsäure, indem sie sich beim Schmelzen, welches bei etwa 180° stattfindet, in das Anhydrid verwandelt. In kleinen Mengen läßt sich dieses unverändert destillieren, bei Anwendung größerer tritt dagegen Zersetzung ein. Bei 200 bis 210° sublimiert es langsam, aber ohne Zersetzung, in langen, federförmig vereinigten Nadeln, welche sich von den vereinzelten Nadeln des sublimierten Phtalsäureanhydrids auf den ersten Blick unterscheiden. Zur Reinigung größerer Mengen empfiehlt es sich, die geschmolzene Oxyphtalsäure in einer Retorte auf 210° zu erwärmen und einen langsamen, trockenen Luftstrom darüber zu leiten. Der Schmelzpunkt liegt bei 165 bis 166°. Die Zusammensetzung ist $C_8H_4O_4$. Angewandte Substanz: 0,1905 g, CO_2: 0,4084 g, H_2O: 0,0450 g. Gef. C 58,46, H 2,62 Proz. Ber. C 58,53, H 2,43 Proz.

Das Anhydrid löst sich in der Kälte langsam, in der Wärme sofort unter Bildung der Säure in Wasser. In Holzgeist, Alkohol, Aceton und Äther ist es leicht löslich, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Mit Anilin auf 160 bis 180° erhitzt, gibt es ein gut kristallisierendes Anilid.

Die Oxyphtaleïne der Phenole.

Die Oxyphtalsäure liefert mit den Phenolen Oxyphtaleïne, welche sich bis auf kleine Farbenunterschiede ganz wie die entsprechenden Verbindungen der Phtalsäure verhalten, indem die gefärbten Salze derselben meist ein stärkeres Vorwalten der roten Farbe zeigen.

Das Oxyphtaleïn des Phenols wird erhalten durch 4stündiges Erhitzen von 1 Tl. Anhydrid, 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure und 2 Tln. Phenol auf 115°. Es gleicht ganz dem Phtaleïn, ist nur in Wasser etwas löslicher und löst sich in Kali oder Natronlauge, konzentriert mit roter, verdünnt mit rosenroter Farbe. Die konzentrierte Lösung läßt nur gelbes und rotes Licht durchfallen, die verdünnte zeigt einen breiten, dunkeln Streifen zwischen Grün und Gelb. Der Körper ist ebensowenig wie das Phtaleïn ein Farbstoff. Durch Natronlauge und Zinkstaub wird er in farbloses Oxyphtalin und dieses durch konzentrierte Schwefelsäure in grüngelbes Oxyphtalidin verwandelt, welches endlich genau wie das Phtalidin durch konzentrierte Schwefelsäure und Braunstein in der Kälte in Oxyphtalideïn übergeführt wird. Das letztere ist farblos, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe und zeigt dabei einen mäßig dunkeln Absorptionsstreifen zwischen Rot und Gelb.

Das Oxyfluoresceïn entsteht sehr leicht beim Zusammenschmelzen des Anhydrids mit Resorcin bei 200°. Es gleicht ganz dem Fluoresceïn, löst sich wenig in Wasser mit grüngelber Fluorescenz; aus alkalischer Lösung wird es durch Säuren als gelber Niederschlag gefällt. Diese Lösung ist im konzentrierten Zustande gelbrot, in verdünntem gelb und zeigt hierbei zum Unterschiede von Fluoresceïn keine oder nur sehr schwache Fluorescenz. Die verdünnte alkalische Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen Grün und Blau. Beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge geht die Farbe unter Abscheidung von Kristallen durch Rot in Violett über und verschwindet bei stärkerem Erhitzen ganz, in konzentrierter Schwefelsäure ist es mit rötlichgelber Farbe löslich. Vollständig bromiert liefert es ein dem Eosin ganz ähnliches Produkt, welches Seide sehr schön mit etwas roterem Tone färbt.

Das Oxygalleïn ist dem Galleïn sehr ähnlich.

Theoretisches.

Die Hydroxylgruppe kann in der Oxyphtalsäure zwei verschiedene Stellungen einnehmen; das vorhandene Material reicht aber nicht aus,

um den Platz derselben in der beschriebenen Säure zu bestimmen, weil die einzige hier in Betracht kommende Tatsache — die Bildung der Metaamidobenzoesäure beim Kochen der Amidophtalsäure mit Salzsäure — ebensogut mit der einen wie mit der anderen Formel in Einklang zu bringen ist. Vielleicht wird sich diese Frage durch das Studium der zweiten von Herrn O. Miller[1]) angekündigten Nitrophtalsäure beantworten lassen, und es wäre deshalb sehr wünschenswert, bald eine nähere Mitteilung darüber zu erhalten. Hier mag nur bemerkt werden, daß die untersuchte Oxyphtalsäure durchaus den Charakter einer einheitlichen Substanz an sich trug, und daß die zweite Modifikation der Nitrophtalsäure, wenn sie auch in dem angewendeten Rohmateriale vorkommen sollte, doch aller Wahrscheinlichkeit nach durch das Umkristallisieren des Amidophtalsäureäthers entfernt worden ist.

Aus den mitgeteilten Tatsachen ergibt sich ferner, daß die Oxyphtalsäure sich im wesentlichen ganz wie die Phtalsäure verhält, insbesondere bei der Bildung der Phtaleïne. Es ergibt sich hieraus ein leichtes Mittel, um Oxyphtalsäure von den isomeren Derivaten der Iso- und der Terephtalsäure zu unterscheiden, indem man nur nötig hat, ein Körnchen der zu prüfenden Substanz mit etwas reinem Resorcin kurze Zeit auf 200° zu erwärmen. Erhält man so eine gelbrote Schmelze, welche sich in Kali mit dunkel gelbroter Farbe löst und auf Zusatz einer Säure einen gelben Niederschlag liefert, so kann man mit Sicherheit annehmen, daß man es mit einem Derivat der Phtalsäure zu tun hat.

Schließlich sage ich Herrn Burkhardt, welcher mich bei dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, meinen besten Dank.

134a. B. Goës: Über das Diphenyldiimidonaphtol.

(München; Ber. **13**, 123 [1880].)

Es entsteht durch die Einwirkung von Anilin und Toluidinen auf Diimidonaphtol eine Anzahl sehr schöner Körper, die sich besonders durch ihre Beständigkeit auszeichnen. Die Einwirkung geht unter Ammoniakabspaltung vor sich, indem die beiden Imidwasserstoffe durch Phenylgruppen ersetzt werden.

Das Diimidonaphtol wurde leicht nach der Methode von Graebe (Lieb. Ann. **154**, 303) aus dem unter dem Namen Martiusgelb in dem Handel befindlichen Dinitronaphtolkalium dargestellt. Man erhält nach dieser Methode das salzsaure Diimidonaphtol in schönen, langen, rotbraunen, glänzenden Nadeln. Ich benutzte zu meinen Versuchen hauptsächlich das salzsaure Salz, weil dieses leichter zu erhalten ist als die freie Basis und auch die Einwirkung in der gleichen Weise vor sich ging.

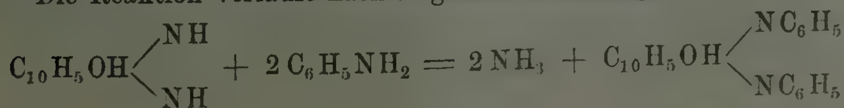
---

[1]) Ber. **10**, 709 [1877].

Die Einwirkung von Anilin auf Diimidonaphtol geht am leichtesten und gibt auch sehr gute Ausbeuten; die Einwirkung von den Toluidinen gibt sehr schlechte Ausbeuten, indem sich hauptsächlich schmierige Nebenprodukte bilden.

Die Einwirkung von Anilin auf Diimidonaphtol findet ungefähr bei 100 bis 130° statt, es tritt starkes Schäumen ein, und es entwickeln sich reichliche Mengen von Ammoniak. Sobald die Masse ruhig geschmolzen und die Ammoniakentwickelung zu Ende, wurde die Reaktion als beendigt betrachtet. Als Reaktionsmasse erhält man eine schwarzbraune Masse, die sehr leicht schmilzt. Nach mehreren Versuchen fand ich, daß die besten Verhältnisse 1 Tl. salzsaures Diimidonaphtol auf 1 Tl. Anilin sind; das entspricht ungefähr 1 Mol. Diimidonaphtol auf 2 Mol. Anilin. Bei diesen Verhältnissen scheint fast alles Anilin in Reaktion zu treten, denn es wird wenig wiedergewonnen. Die Reaktionsmasse wurde zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf behandelt und dann einige Male mit Wasser ausgekocht. Es bleibt nun eine schwarze, feste Masse zurück, die sich leicht in Alkohol, noch leichter in Äther und Benzol löst. Heißer Alkohol nahm die Masse mit brauner Farbe auf, und man erhielt beim günstigen Verlauf der Reaktion schon nach dem Erkalten braune Kristallmassen. Durch mehrmaliges Behandeln mit Tierkohle in alkoholischer Lösung erhält man schließlich einen sehr schönen, in langen, roten Nadeln kristallisierenden Körper. Der reine Körper ist sehr schwer in Alkohol löslich, was seine Reinigung sehr erleichtert; in Benzol und Äther ist er sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich. Er bildet schöne, in metallisch glänzenden Nadeln kristallisierende Salze, die sich in Wasser mit roter Farbe lösen. Er schmilzt konstant bei 182° und läßt sich sublimieren. Der Körper zeichnet sich durch eine sehr große Beständigkeit aus, er kann hoch erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Salpetrige Säure wirkt nicht auf ihn ein. Auch der Einwirkung von Essigsäureanhydrid widersteht er mit großer Hartnäckigkeit. Nur beim Kochen mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid oder beim Einschließen im Rohr mit Essigsäureanhydrid und Erhitzen auf 180 bis 190° wird er schließlich verändert; man erhält aber dann schmierige Produkte, aus denen keine kristallisierbaren Verbindungen erhalten werden konnten. Schwefelsäure wirkt erst bei höherer Temperatur auf den Körper ein und zerstört ihn unter Verkohlung. Durch Zinn und Salzsäure läßt er sich leicht reduzieren, besonders in alkoholischer Lösung; die Lösung wird farblos, oxydiert sich aber sehr leicht an der Luft und nimmt wieder die ursprüngliche Färbung an. Infolge der schnellen Oxydation konnte auch das Reduktionsprodukt nicht rein erhalten werden.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



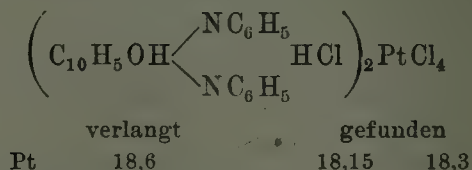
$$C_{10}H_5OH\begin{cases}NH\\NH\end{cases} + 2\,C_6H_5NH_2 = 2\,NH_3 + C_{10}H_5OH\begin{cases}NC_6H_5\\NC_6H_5\end{cases}$$

Die Analysen entsprechen gut dieser Formel:

	Gefunden				Berechnet
C	80,87	81,05	81	—	81,48
N	—	—	—	9,1	8,64
O	—	—	—	—	4,94
H	5,2	5,09	5,5	—	4,94

Ich habe auch ein Platinsalz dargestellt und bestimmt, welches in schönen, kleinen, braunen Blättchen kristallisiert, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind.

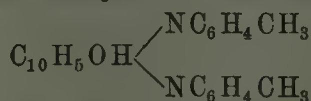
Die Formel



$$\left(C_{10}H_5OH\Big\langle{NC_6H_5 \atop NC_6H_5}\ HCl\right)_2PtCl_4$$

	verlangt	gefunden	
Pt	18,6	18,15	18,3

Die Einwirkung von Toluidinen geht in gleicher Weise vor sich, nur weniger glatt und nicht so lebhaft. Wie schon erwähnt, erhält man aber sehr viele schwarze Nebenprodukte. Ich ließ 1 Mol. salzsaures Diimidonaphtol auf 2 Mol. Paratoluidin einwirken. Die Reaktion erfolgt bei 100 bis 130°, jedoch darf man diese Temperatur nicht überschreiten, während eine höhere Temperatur bei der Einwirkung von Anilin nicht von Nachteil ist. Die Ausbeute ist hier sehr ungünstig und man hatte Mühe, die Verbindung rein zu erhalten. Die Reaktionsmasse wurde in gleicher Weise mit Wasserdampf behandelt und mit Wasser ausgekocht, jedoch ein anderes Reinigungsverfahren befolgt. Ich löste die Masse in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure und entfernte durch Ausfällen mit Wasser die schmierigen Produkte. In der abfiltrierten, roten Lösung blieb die salzsaure Verbindung zurück; durch Ausfällen mit Ammoniak erhielt ich einen roten, flockigen Niederschlag, der dann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten wurde. Der Körper kristallisiert gleichfalls in roten Nadeln, die aber nicht beständig sind. Charakteristisch für die Substanz ist das allmähliche Zerfallen der Nadeln in ein feines Kristallmehl, sogar im Alkohol. Das Kristallmehl besitzt eine bräunliche Farbe, der Körper aber ist der gleiche. Die Substanz zeichnet sich auch durch ihre Beständigkeit aus und besitzt fast die gleichen Eigenschaften wie die Verbindung aus Anilin. Die Analysen stimmten auf die Formel:



$$C_{10}H_5OH\Big\langle{NC_6H_4CH_3 \atop NC_6H_4CH_3}$$

Die Substanz ließ sich schwer verbrennen und ich erhielt immer etwas zu wenig Kohlenstoff. Auch Orthotoluidin scheint in gleicher Weise auf das Diimidonaphtol einzuwirken, jedoch habe ich die Reaktionsprodukte noch nicht näher untersucht.

---

152. Über die Benzoylessigsäure.

Vorläufige Mitteilung.

(München; Ber. 15, 2705 [1882].)

Löst man Propiolsäureäther in englischer Schwefelsäure auf und gießt die Flüssigkeit nach einigem Stehen auf Eis, so scheidet sich ein Öl ab, welches sich fast ganz in verdünnten Alkalien löst und durch Säurezusatz wieder unverändert abgeschieden werden kann. Das so gereinigte Öl zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$ und verhält sich vollständig wie Acetessigäther. Man ist daher berechtigt, den Vorgang durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$\underset{\text{Propiolsäureäther}}{C_6H_5C{\equiv}C.CO_2C_2H_5} + H_2O = \underset{\text{Benzoylessigäther}}{C_6H_5COCH_2CO_2C_2H_5}$$

Es verhält sich demnach der Propiolsäureäther in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure genau so wie Phenylacetylen, Paranitrophenylpropiolsäure und Amidophenylacetylen, indem in allen diesen Fällen die Gruppe $C{\equiv}C$ durch Wasseraufnahme in $COCH_2$ übergeführt wird.

Der Benzoylessigäther löst sich unverändert in verdünnten Alkalien, wird aber beim längeren Verweilen in der alkalischen Lösung entsprechend den Beobachtungen, welche Ceresole beim Acetessigäther gemacht hat, unter Bildung einer durch Äther aus der angesäuerten Lösung extrahierbaren, schön kristallisierenden Säure verseift. Die Säure zerfällt beim Kochen unter Bildung eines wie Acetophenon riechenden Öles, gibt, in Alkohol gelöst, auf Zusatz von Wasser und Eisenchlorid, eine prachtvolle, violette Färbung und ist also ohne Zweifel die freie Benzoylessigsäure, $C_6H_5COCH_2CO_2H$.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch das Verhalten des Äthers gegen salpetrige Säure geliefert. Löst man denselben in verdünnter Natronlauge zugleich mit salpetrigsaurem Natron, säuert dann an, macht wieder alkalisch und wiederholt die letztere Operation, so erhält man einen in langen, farblosen Nadeln kristallisierenden Körper, der offenbar dem auf dem nämlichen Wege erhaltenen Nitrosoacetessigäther von V. Meyer entspricht.

Die Löslichkeit des Benzoylessigäthers in Alkalien macht es wahrscheinlich, daß man mit demselben alle Umwandlungen vornehmen kann, welche beim Acetessigäther gelungen sind, und ich möchte mir durch diese kurze Mitteilung das Recht, dieses Gebiet zu bearbeiten, auf einige Zeit wahren.

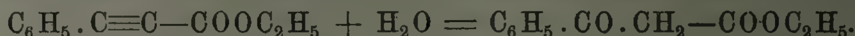
Herr Perkin jun. hat die Güte gehabt, die oben genannten Versuche für mich auszuführen, wofür ich ihm hiermit bestens danke.

157. Mit W. H. Perkin (jun.): Über Benzoylessigsäure.

Erste Mitteilung.

(München; Ber. **16**, 2128 [1883].)

Vor einiger Zeit veröffentlichte der Eine von uns (Baeyer, Ber. **15**, 2705) die Beobachtung, daß der Phenylpropiolsäureäther durch Behandlung mit englischer Schwefelsäure in Benzoylessigäther übergeführt wird:



$$C_6H_5.C{\equiv}C{-}COOC_2H_5 + H_2O = C_6H_5.CO.CH_2{-}COOC_2H_5.$$

Die Umwandlung wird in folgender Weise bewerkstelligt: 2 bis 3 kg Schwefelsäure werden bis 0° abgekühlt und dann 100 g Phenylpropiolsäureäther tropfenweise unter fortwährendem Umrühren langsam zugesetzt, so daß die Temperatur nie über + 3° steigt. Das Ganze wird dann 2 bis 3 Stunden stehen gelassen.

Die hellbraune Flüssigkeit wird zunächst auf Eis gegossen und die so erhaltene trübe Masse mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird darauf mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen und am besten über kohlensaurem Kali getrocknet, welches dem Äther schmierige Substanzen entzieht. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt der rohe Benzoylessigäther als gelbes Öl zurück. Um den Äther ganz rein zu bekommen, schüttelt man ihn zunächst mit sehr verdünnter Natronlauge, filtriert durch ein nasses Filter, säuert die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten reinen Benzoylessigäther, wie durch die folgende Analyse bewiesen ist:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5CO.CH_2.COOC_2H_5$
C	68,62	68,75 Proz.
H	6,42	6,25 „
O	24,96	25,00 „

Benzoylessigäther bildet ein farbloses Öl von angenehm an Acetessigäther erinnerndem Geruch, das bei 0° noch nicht erstarrt. Rasch erhitzt, destilliert er unter geringer Zersetzung bei 265 bis 270°. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird von Eisenchlorid rot gefärbt. Beim Kochen mit Wasser, oder besser mit verdünnter Schwefelsäure, zersetzt er sich nach der Gleichung:



$$C_6H_5.CO.CH_2{-}COOC_2H_5 + H_2O = C_6H_5.CO.CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

In dem Benzoylessigäther ist, ebenso wie im Acetessigäther, ein Wasserstoffatom in der CH_2-Gruppe durch Natrium vertretbar unter Bildung von Natriumbenzoylessigäther, der aus Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln auskristallisiert, die an der Luft rasch braun werden.

Benzoylessigsäure.

Um diese Säure zu bekommen, löst man reinen Benzoylessigäther in verdünnter Natronlauge auf und läßt die Flüssigkeit 24 Stunden

bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung mit Eis abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert. Man schüttelt zunächst das Ganze mit Äther aus, destilliert den Äther ab und trocknet den Rückstand über Schwefelsäure im Vakuum. Auf diese Weise erhält man die Säure als fast farblose, harte, kristallinische Masse, die bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_5 . CO . CH_2 . COOH$
C	65,48	66,06	65,85 Proz.
H	4,93	5,17	4,88 „
O	29,59	28,77	29,27 „

Benzoylessigsäure schmilzt bei 85 bis 90⁰ unter Zersetzung und Entwickelung von Kohlensäure. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. Die Lösung in verdünntem Alkohol färbt sich mit Eisenchlorid prachtvoll violett, genau wie Acetessigsäure.

Eine Analyse des aus dem Ammoniumsalz dargestellten Silbersalzes gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5CO . CH_2 . COOAg$
Ag	39,37	39,77 Proz.

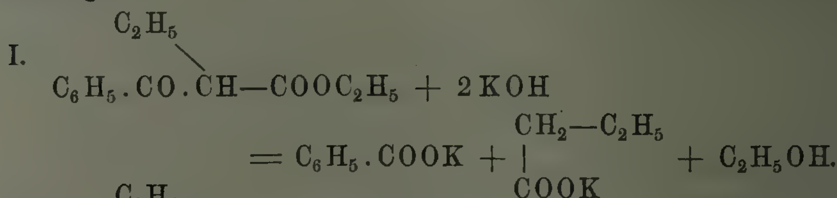
Äthylbenzoylessigsäure.

Diese Säure wurde auf folgende Weise dargestellt: Zu einer Lösung von 1,2 g Natrium in absolutem Alkohol gibt man unter Abkühlung 10 g Benzoylessigäther hinzu und kocht das Ganze mit 10 g Jodäthyl auf dem Wasserbade so lange, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, nicht mehr alkalisch reagiert. Nach Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther erhält man den Äthylbenzoylessigäther als braunes Öl, welches wegen seiner Unreinheit nicht analysiert wurde. Um die freie Säure zu bekommen, wurde das Öl einige Tage mit alkoholischem Kali stehen gelassen, bis eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser nur noch wenig getrübt wurde. Das Kaliumsalz wurde dann von unverseiftem Äther getrennt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdampfen des Äthers blieb eine feste Säure zurück, welche von beigemengtem Öl durch Ausbreiten auf einem Tonteller befreit wurde. Schließlich wurde sie aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die bei 60⁰ getrockneten Kristalle gaben folgendes Resultat bei der Analyse:

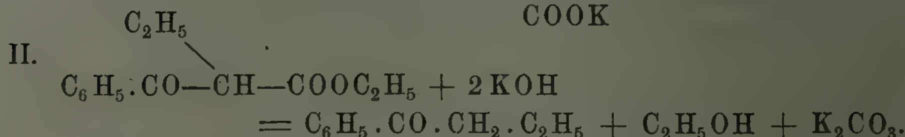
	Gefunden	Ber. für $\begin{matrix} C_6H_5-CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>CH-COOH$
C	68,60	68,75 Proz.
H	6,28	6,25 „
O	25,12	25,00 „

Die Substanz schmilzt bei etwa 112 bis 115° unter geringer Zersetzung, scheint aber stets mit kleinen Mengen Benzoesäure verunreinigt zu sein, wodurch übrigens die analytischen Ergebnisse wenig beeinflußt werden.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt sie sich unter Aufschäumen und Entwickelung von Kohlensäure. Kocht man Äthylbenzoylessigäther mit alkoholischem Kali, so zersetzt er sich sehr leicht in zwei Richtungen, genau so wie der Acetessigäther. Je konzentrierter die angewendete alkoholische Kalilösung ist, desto reichlicher findet die Bildung von Säuren statt, während bei Anwendung verdünnter Kalilauge vorwiegend Keton und Kohlensäure entstehen nach den folgenden Gleichungen:



I. $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5)—COOC_2H_5 + 2KOH = C_6H_5.COOK + \begin{matrix} CH_2—C_2H_5 \\ | \\ COOK \end{matrix} + C_2H_5OH.$



II. $C_6H_5.CO—CH(C_2H_5)—COOC_2H_5 + 2KOH = C_6H_5.CO.CH_2.C_2H_5 + C_2H_5OH + K_2CO_3.$

Das nach der zweiten Gleichung entstehende Propylphenylketon ist schon von Schmidt und Fieberg (Ber. 6, 498) und Burcker (Bulletin de la société chimique de Paris 37, 4) beschrieben worden.

Es bildet ein bei 220 bis 222° siedendes Öl und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5.CO.CH_2.C_2H_5$
C	80,49	81,08 Proz.
H	7,97	8,10 „
O	11,54	10,82 „

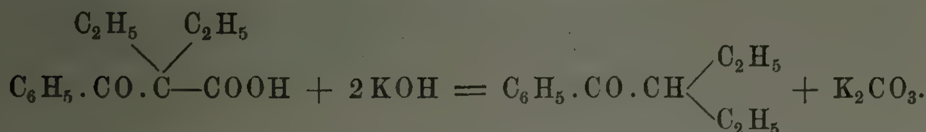
Diäthylbenzoylessigsäure.

Trägt man in Äthylbenzoylessigäther Natrium ein und behandelt die so entstehende Natriumverbindung mit Äthyljodid, so bekommt man den Äther der Diäthylbenzoylessigsäure als ein dickes, braunes Öl, das bei der Verseifung die freie Säure gibt.

Diäthylbenzoylessigsäure bildet eine farblose, kristallinische Masse, die bei etwa 128 bis 130° schmilzt und sehr schwer frei von Spuren von Benzoesäure zu bekommen ist. Die Analyse gab keine genauen Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5.CO.C(C_2H_5)(C_2H_5)—COOH$
C	69,66	70,90 Proz.
H	6,94	7,27 „
O	23,40	21,81 „

Bei der Verseifung mit verdünntem, alkoholischem Kali entsteht Diäthylacetophenon nach der folgenden Gleichung:



$$C_6H_5.CO.C(C_2H_5)(C_2H_5)—COOH + 2KOH = C_6H_5.CO.CH<^{C_2H_5}_{C_2H_5} + K_2CO_3.$$

Dasselbe bildet ein farbloses, nach Acetophenon riechendes und bei 229 bis 231° siedendes Öl, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

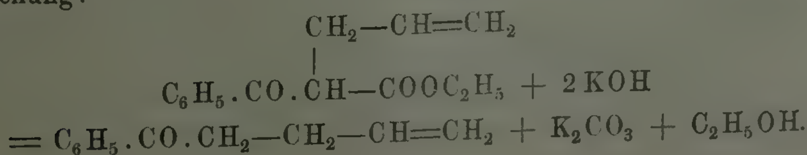
	Gefunden	Ber. für $C_6H_5.CO.CH<^{C_2H_5}_{C_2H_5}$
C	81,28	81,80 Proz.
H	8,90	9,09 „
O	9,82	9,09 „

Allylbenzoylessigsäure.

Diese Säure nebst ihren Spaltungsprodukten wurde dargestellt und untersucht, weil sie mit der aus Trimethylenbromid und Benzoylessigäther (Ber. **16**, 1790) dargestellten Carbonsäure des Benzoyltetramethylens isomer ist und es daher interessant zu sein schien, die Verschiedenheit der beiden festzustellen. Allylbenzoylessigäther wurde in bekannter Weise durch die Einwirkung von Allyljodid auf Natriumbenzoylessigäther dargestellt und als dickes, in der Kälte nicht erstarrendes Öl erhalten. Die freie Säure, durch Verseifen mit verdünntem alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, bildet eine farblose, kristallinische Masse, die aber nicht frei von Benzoesäure erhalten werden konnte. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5.CO.CH(CH_2—CH=CH_2)—COOH$
C	69,57	70,58 Proz.
H	5,57	5,88 „
O	24,86	23,53 „

Sie schmilzt bei 122 bis 125° und ist, mit Ausnahme von Wasser, in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Erhitzen mit verdünntem, alkoholischem Kali wird sie unter Kohlensäureentwickelung und Bildung des entsprechenden Ketons gespalten nach der folgenden Gleichung:



$$C_6H_5.CO.CH(CH_2—CH=CH_2)—COOC_2H_5 + 2KOH$$
$$= C_6H_5.CO.CH_2—CH_2—CH=CH_2 + K_2CO_3 + C_2H_5OH.$$

Das so entstandene Allylacetophenon bildet ein dickes, bei 235 bis 238° siedendes Öl, das bei der Analyse folgendes Resultat gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5.CO.CH_2-CH_2-CH=CH_2$
C	82,10	82,50 Proz.
H	7,58	7,50 „
O	10,32	10,00 „

Mit Brom in essigsaurer Lösung behandelt, nimmt es zunächst 2 Atome Brom auf ohne Bromwasserstoffentwickelung. Trägt man nachher noch Brom hinein und erwärmt, so verschwindet die Farbe desselben unter Bromwasserstoffentwickelung und Bildung eines dicken Öles, das beim Stehen langsam erstarrt.

Nitrosobenzoylessigäther.

Um diese dem Nitrosoacetessigäther entsprechende Nitrosoverbindung des Benzoylessigäthers darzustellen, wird letzterer in verdünnter Natronlauge zugleich mit salpetrigsaurem Natron gelöst, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wieder alkalisch gemacht, und diese Operation wiederholt. Der in langen Nadeln kristallisierende Körper lieferte nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol folgende Zahlen bei der Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_{11}NO_4$
C	59,44	59,62	59,73 Proz.
H	5,28	5,18	4,97 „

Nach den neuesten Arbeiten von Victor Meyer muß also dieser Körper die folgende Zusammensetzung besitzen:



$$C_6H_5.CO.CNOH.COOC_2H_5.$$

Er schmilzt bei 121 bis 122°, löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe auf und wird durch Säuren, wenn gleich angesäuert wird, unverändert abgeschieden.

Dagegen entsteht beim längeren Stehen mit Natronlauge ein neuer in Wasser löslicher Körper, welchem nach den folgenden Analysen die Formel $C_6H_5.CO.CH(OH).COOH$ zukommen muß:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_5.CO.CH(OH).COOH$
C	60,13	60,08	60,00 Proz.
H	4,22	4,25	4,44 „
O	35,65	35,67	35,55 „

Dieser Körper ist stickstofffrei, löst sich sehr leicht in warmem Wasser und kristallisiert beim Abkühlen in kleinen Prismen. Er ist leicht löslich in Alkalien und wird beim Ansäuern wieder unverändert abgeschieden.

Ein aus dem Ammoniumsalze durch Fällen dargestelltes Silbersalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5.CO.CH(OH).COOAg$
Ag	37,61	37,63 Proz.

Dibenzoylessigsäure.

Zunächst schien es von Interesse, die Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung von Benzoylessigäther zu untersuchen, da man hoffen konnte, zu einem Dibenzoylessigäther zu gelangen.

Läßt man Benzoylchlorid auf die in Äther suspendierte trockene Natriumverbindung von Benzoylessigäther einwirken, so findet augenblicklich eine Ausscheidung von Chlornatrium statt, und der gebildete Dibenzoylessigäther bleibt nach dem Abdestillieren des Äthers als ein dunkel gefärbtes, sehr dickes Öl zurück. Zur Darstellung der Säure wird der Äther mit konzentriertem, alkoholischem Kali versetzt, einige Tage stehen gelassen und die Flüssigkeit dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Dibenzoylessigsäure in Form eines bald kristallinisch erstarrenden Öles abscheidet.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, erhält man dieselbe rein. Die analytischen Zahlen stimmten mit der Formel der Dibenzoylessigsäure überein.

	Gefunden	Ber. für $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5CO}{C_6H_5CO}>CH.COOH$
C	71,61	71,64 Proz.
H	4,55	4,48 „
O	23,84	23,88 „

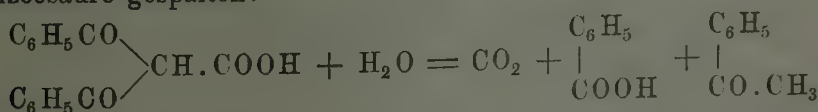
Sie bildet eine aus feinen, verfilzten Nadeln bestehende Masse, die bei 109° schmilzt und in Alkohol schwer löslich ist.

Eine Analyse des Silbersalzes gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5CO)_2CH.COOAg$
Ag	28,34	28,72 Proz.

Dibenzoylmethan.

Man konnte erwarten, von der Dibenzoylessigsäure durch Abspaltung von Kohlensäure zum Dibenzoylmethan zu gelangen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Substanz indessen im Sinne folgender Gleichung hauptsächlich in Kohlensäure, Acetophenon und Benzoesäure gespalten:



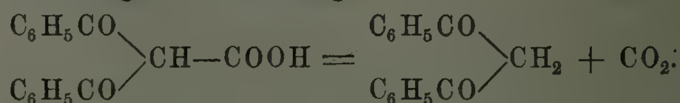
$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5CO}{C_6H_5CO}>CH.COOH + H_2O = CO_2 + \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{|\atop COOH} + \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{|\atop CO.CH_3}$$

und es wurde dabei nur eine kleine Menge eines in kohlensaurem Natron unlöslichen, festen Körpers beobachtet. Ein besseres Resultat liefert die Behandlung der Substanz mit kochendem Wasser. Dibenzoylessigsäure wurde in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben mit Wasser so lange gekocht, als eine deutliche Kohlensäureentwickelung stattfand, und die Masse nach Zusatz von verdünnter Sodalösung einige Stunden stehen gelassen. Der in kohlensaurem Natron unlöslich zurück-

bleibende Körper wurde von der wässerigen Lösung durch Filtrieren getrennt, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und aus heißem Holzgeist umkristallisiert. Aus der heißen Lösung scheidet er sich in großen Tafeln aus, welche nach den Messungen von Prof. **Haushofer** zu dem rhombischen System gehören. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$
C	80,03	80,36 Proz.
H	5,37	5,36 „
O	14,60	14,28 „

Dieser Körper ist also Dibenzoylmethan oder Benzoylacetophenon und entsteht aus Dibenzoylessigsäure durch Abspaltung von Kohlensäure nach der folgenden Gleichung:



$$\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\!\!>\!CH{-}COOH = \begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\!\!>\!CH_2 + CO_2.$$

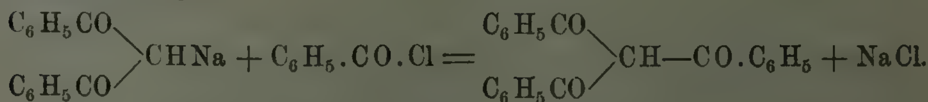
Er schmilzt bei 81° und scheint über 200° ganz unzersetzt zu destillieren. In Alkalien ist er sehr leicht löslich und wird auf Zusatz von Säuren unverändert abgeschieden.

Tribenzoylmethan.

Da im Dibenzoylmethan ein zwischen zwei Carbonylgruppen befindliches CH_2 enthalten ist, so war es nicht unwahrscheinlich, daß die beiden Wasserstoffatome desselben durch Natrium vertretbar sein könnten, und daß es durch die Einwirkung von Benzoylchlorid gelingen würde, noch benzoylreichere Methane darzustellen. In dieser Absicht wurden 2 g Dibenzoylmethan mit einer Lösung von 0,2 g Natrium in absolutem Alkohol gemischt, und sobald sich alles gelöst hatte, 1,4 g Benzoylchlorid zugegeben. Nachdem die sich sofort einstellende Ausscheidung von Chlornatrium aufgehört hatte, wurde viel Wasser hinzugefügt, worauf sich ein fester, kristallinischer Niederschlag abschied, welcher schließlich aus Alkohol, in dem er sehr schwer löslich ist, umkristallisiert wurde. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel des Tribenzoylmethans übereinstimmen:

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5CO)_3CH$
C	80,28	80,49 Proz.
H	5,19	4,87 „
O	14,53	14,63 „

Dieser Körper entsteht also aus Dibenzoylmethan nach der folgenden Gleichung:



$$\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\!\!>\!CHNa + C_6H_5.CO.Cl = \begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\!\!>\!CH{-}CO.C_6H_5 + NaCl.$$

Er schmilzt bei 224 bis 225° und sublimiert ohne merkliche Zersetzung. Aus Alkohol kristallisiert er in kleinen Nadeln. In ver-

dünntem, alkoholischem Kali ist er sehr leicht löslich und wird durch Wasser nicht abgeschieden, wohl aber durch Säuren in Form eines flockigen, aus Nadeln bestehenden Niederschlages.

In einem der nächsten Hefte dieser Berichte hoffen wir weiter über die Benzoylessigsäure berichten zu können.

---

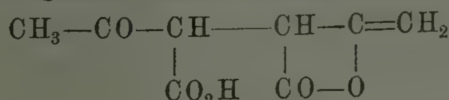
164. Mit W. H. Perkin (jun.): Über Benzoylessigsäure.

Zweite Mitteilung[1]).

(München; Ber. **17**, 59 [1884].)

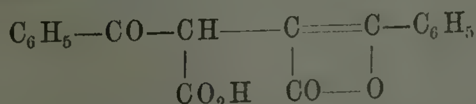
Nachdem wir in der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand eine Reihe von einfachen Derivaten der Benzoylessigsäure beschrieben haben, in denen die vertretbaren Wasserstoffatome dieser Säure durch Alkohol- und Säureradikale ersetzt sind, wollen wir im folgenden unsere Beobachtungen über einige kompliziertere Abkömmlinge derselben, welche als die aromatischen Repräsentanten der Carbopyrotritarsäure und der Dehydracetsäure angesehen werden können, mitteilen.

Die Benzoylessigsäure eignet sich zum Studium dieser Körperklasse viel besser als die Acetessigsäure, weil, abgesehen von der größeren Neigung zum Kristallisieren, welche allen Benzolabkömmlingen eigentümlich ist, die Beständigkeit der Phenylgruppe den Verlauf der Reaktion klarer zutage treten läßt. So hat z. B. Harrow[2]) die Carbopyrotritarsäure in folgender Weise formuliert:



und angenommen, daß die eine Methylgruppe durch Wasserstoffverlust bei der Bildung dieser Säure eine aktive Rolle spielt.

Dies ist zwar nach den auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen von vornherein wenig wahrscheinlich, indessen dürfte der Beweis des Gegenteils ziemlich schwer zu führen sein. Betrachtet man nun die entsprechende vom Benzoylessigäther abgeleitete Substanz, so ergibt sich sofort die Notwendigkeit, die Harrowsche Formel in folgender Weise zu verändern:



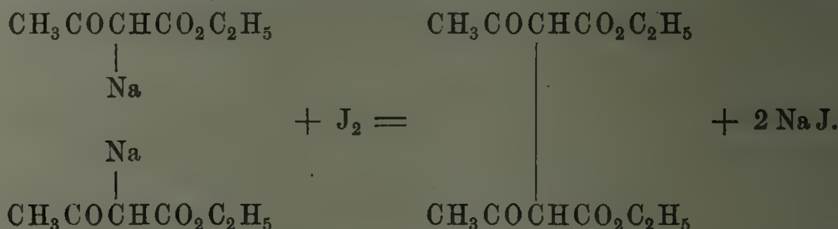
und es wird in hohem Grade wahrscheinlich, daß auch bei der Bildung der Carbopyrotritarsäure die Methylgruppe intakt bleibt.

---

[1]) I. Mitteilung: Ber. **16**, 2128. — [2]) Lieb. Ann. **201**, 145.

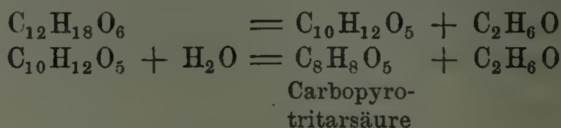
§ I. Derivate der Dibenzoylbernsteinsäure.

Harrow[1]) hat bekanntlich bei der Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Natracetessigäther entsprechend folgender Gleichung Diacetylbernsteinsäureäther erhalten:



$$\begin{matrix} CH_3COCHCO_2C_2H_5 \\ | \\ Na \\ \\ Na \\ | \\ CH_3COCHCO_2C_2H_5 \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} CH_3COCHCO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3COCHCO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2\,NaJ.$$

Dieser Äther verliert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 1 Mol. Alkohol unter Bildung des Carbopyrotritarsäureäthers, welcher durch längeres Kochen verseift wird und Carbopyrotritarsäure liefert:



$$C_{12}H_{18}O_6 = C_{10}H_{12}O_5 + C_2H_6O$$
$$C_{10}H_{12}O_5 + H_2O = \underset{\text{Carbopyro-tritarsäure}}{C_8H_8O_5} + C_2H_6O$$

Genau ebenso verhält sich der Benzoylessigäther.

Diäthyläther der Dibenzoylbernsteinsäure.

4,7 g trockener Natriumbenzoylessigäther wurden mit wasserfreiem Äther fein zerrieben und dann mit einer ätherischen Lösung von 2,8 g Jod allmählich versetzt. Die Farbe des Jods verschwindet zuerst schnell, später langsamer. Zur Entfernung eines kleinen Überschusses wurde die Flüssigkeit darauf mit etwas Quecksilber geschüttelt und abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt eine ölige, bald erstarrende Masse, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol den reinen Äther der Dibenzoylbernsteinsäure in farblosen, kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 125 bis 126° lieferte.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{22}H_{22}O_6$.

	Gefunden	Berechnet
C	68,82	69,11 Proz.
H	6,06	5,76 „

Die Substanz färbt sich beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zuerst olivengrün, dann bräunlich rot und löst sich in alkoholischem Kali mit gelber Farbe.

Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure.

Kocht man den Äther 24 Stunden mit 30 proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler, so erhält man eine braunschwarze Flüssigkeit, aus der

[1]) Lieb. Ann. 201, 145.

sich beim Abkühlen das Reaktionsprodukt als halbfeste Masse abscheidet. Sodalösung entzieht demselben eine Säure, welche durch Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure und zweimaliges Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure gereinigt wurde. So erhalten bildet die neue Säure kleine Nadeln, welche auch nach mehrfachem Umkristallisieren und Behandeln mit Tierkohle eine bräunliche Färbung behielten. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 230° und löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel $C_{18}H_{12}O_5$ übereinstimmen.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$	Gefunden I	II	III
C	70,13	69,74	70,42	69,85 Proz.
H	3,89	3,96	4,07	4,04 „

Wie man hieraus ersieht, enthält die neue Säure 1 Mol. Wasser weniger als die Dibenzoylbernsteinsäure. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf den Äther der letzteren hat also außer der Verseifung noch eine Wasserabspaltung stattgefunden, genau in derselben Weise wie es Harrow bei dem Äther der Diacetylbernsteinsäure beobachtet hat, so daß man berechtigt ist, die vorliegende Substanz als eine Carbopyrotritarsäure zu betrachten, in der zwei Methylgruppen durch Phenyl ersetzt sind. Da nun Harrow nachgewiesen hat, daß die Carbopyrotritarsäure eine einbasische Lactonsäure ist, welche durch Kochen mit Alkalien in eine zweibasische Säure übergeht, so mußte die in Rede stehende Säure ein gleiches Verhalten zeigen. Wir haben indessen bisher nur Salze der zweibasischen Säure darstellen können, woraus hervorgeht, daß die Wasseraufnahme bei der aromatischen Verbindung leichter vor sich geht als bei der fetten, bemerken dabei jedoch ausdrücklich, daß wir diesen Punkt teils wegen Mangel an Material, teils wegen der Schwierigkeit, Salze von konstanter Zusammensetzung zu erhalten, bisher nicht ausreichend studieren konnten.

Zur Darstellung des Kalk- und des Silbersalzes wurde die in der Kälte bereitete Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium und mit salpetersaurem Silber gefällt, wobei sich beide Salze als weiße, amorphe Niederschläge abscheiden. Das Kalksalz wurde bei 100°, das Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Ber. für $C_{18}H_{12}CaO_6$	Gefunden
Ca	10,99	10,63 Proz.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}Ag_2O_6$	Gefunden I	II
C	40,00	40,66	— Proz.
H	2,22	2,32	— „
Ag	40,00	40,52	40,25 „

Diese Zahlen zeigen, daß die ursprüngliche Säure $C_{18}H_{12}O_5$ bei der Salzbildung unter Wasseraufnahme in eine Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_6$ übergeht.

Dilacton der Dibenzoylbernsteinsäure.

Da die Zusammensetzung der Dibenzoylbernsteinsäure die Bildung eines zweiten Lactons möglich erscheinen ließ, wurde das Monolacton mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid eine Stunde lang gekocht. Nach dem Eingießen der Flüssigkeit in Wasser schieden sich sofort farblose, silberglänzende Blättchen aus, die nicht weiter gereinigt zu werden brauchten. Die Analyse ergab Zahlen, welche zeigen, daß eine einfache Wasserabspaltung stattgefunden hat:

$$\underset{\text{Monolacton}}{C_{18}H_{12}O_5} = \underset{\text{Dilacton}}{C_{18}H_{10}O_4} + H_2O$$

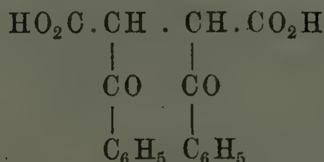
	Ber. für $C_{18}H_{10}O_4$	Gefunden
C	74,48	74,11 Proz.
H	3,45	3,79 „

Der Körper schmilzt bei etwa 254 bis 255° unter Zersetzung und sublimiert dabei zum Teil, löst sich schwer in heißem Alkohol mit prachtvoll violetter Fluorescenz und wird am besten aus heißer Essigsäure umkristallisiert.

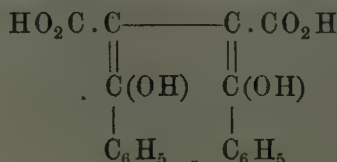
Alkalien gegenüber verhält er sich wie ein Lacton, indem er von kohlensauren Alkalien und Ammoniak nicht angegriffen, von alkoholischem Kali dagegen in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt wird. Als die Substanz mit alkoholischem Kali 10 Minuten auf dem Wasserbade behandelt war, konnte sie durch Wasser nicht mehr ausgeschieden werden, wohl erzeugten aber Säuren einen fast farblosen, kristallinischen Niederschlag, welcher bei 230° schmolz und alle Eigenschaften des Monolactons besaß. Die Analyse bestätigte die Identität beider Substanzen.

Theoretisches.

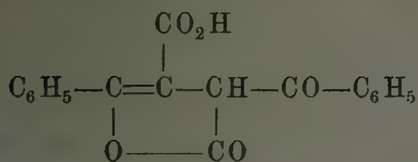
Betrachtet man die Formel der Dibenzoylbernsteinsäure,



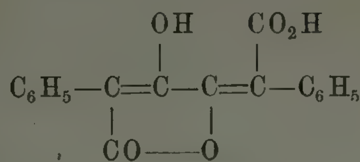
in bezug auf die Möglichkeit einer Lactonbildung, so sieht man leicht ein, daß entweder zwei β- oder zwei γ-Lactonringe entstehen können, wenn man sich die Säure in folgende labile Form übergeführt denkt:



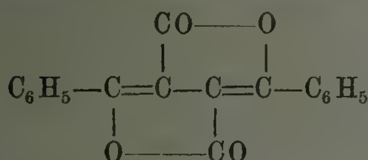
Da die β-Lactone eine geringere Stabilität zeigen, erscheint die Ringschließung in der γ-Form wahrscheinlicher. Hieraus ergeben sich folgende Formeln für das Mono- und das Dilacton, welche in einer sehr einfachen Beziehung zu den Formeln der Pulvinsäure und des Pulvinsäureanhydrides von Spiegel stehen.



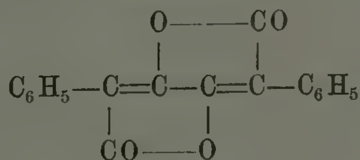
Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure



Pulvinsäure

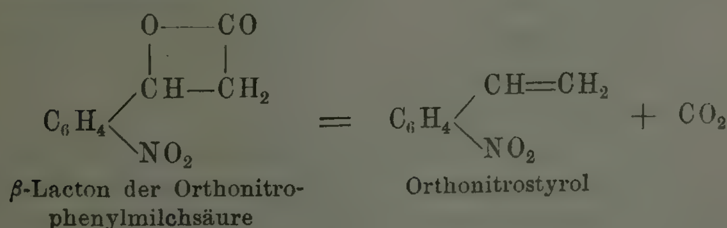


Dilacton der Dibenzoylbernsteinsäure

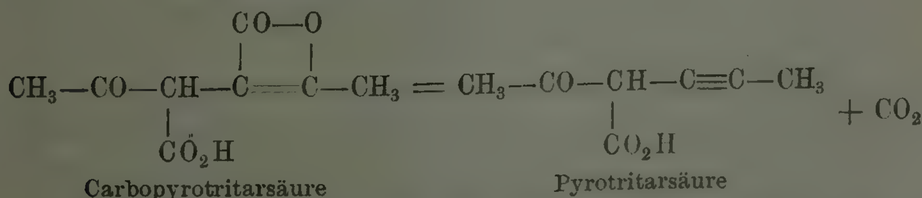


Pulvinsäureanhydrid.

Was die Frage betrifft, ob das Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure der Carbopyrotritarsäure entspricht, so ist zu bemerken, daß die beiden Säuren sich beim Erhitzen verschieden verhalten. Während nämlich letztere dabei unter Kohlensäureabspaltung eine einbasische Säure, die Pyrotritarsäure, liefert, so gibt die erstere ein in Ammoniak unlösliches Sublimat, welches also wahrscheinlich das Dilacton ist. Wir haben diese Beziehungen noch nicht näher untersucht, möchten aber darauf hinweisen, daß das Verhalten der Carbopyrotritarsäure den Gedanken nahe legt, es sei in ihr nicht ein γ-, sondern ein β-Lactonring vorhanden, von dem man nach Einhorns Versuchen weiß, daß er leicht Kohlensäure abspaltet.



β-Lacton der Orthonitrophenylmilchsäure — Orthonitrostyrol



Carbopyrotritarsäure — Pyrotritarsäure

Bestätigt sich diese Vermutung, so kann man erwarten, daß die Pyrotritarsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Lacton liefert, welches in Kohlensäure und Diallylen zerfallen kann.

§ II. Dehydrobenzoylessigsäure.

Kocht man Acetessigäther längere Zeit oder leitet seine Dämpfe durch ein glühendes Rohr, so entsteht bekanntlich Dehydracetsäure, $C_8H_8O_4$, nach folgender Gleichung:



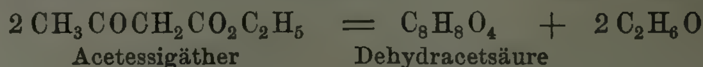
$$\underset{\text{Acetessigsäure}}{2\,C_4H_6O_3} = \underset{\text{Dehydracetsäure}}{C_8H_8O_4} + 2\,H_2O$$

Da die Natur dieser Säure noch nicht hinreichend aufgeklärt ist, schien es von Interesse, das Verhalten des Benzoylessigäthers unter gleichen Bedingungen zu studieren.

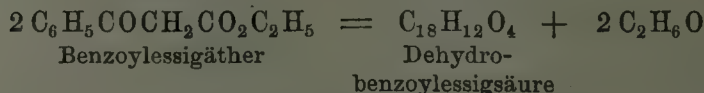
Erhitzt man Benzoylessigäther in einem Reagensglas einige Zeit bis zu seinem Siedepunkt, so wird er anfangs bräunlich und zuletzt tief schwarz gefärbt unter Entwickelung von Dämpfen von Alkohol und Acetophenon. Unterbricht man die Operation nach 7 bis 8 Minuten, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse, welche durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle gereinigt werden kann. Man erhält die Substanz auf diese Weise in Form langer, gelber Nadeln, welche bei 171 bis 172° schmelzen und auch in Äther und Chloroform leicht löslich sind. Die Analyse führte zu der Formel $C_{18}H_{12}O_4$.

	Berechnet	Gefunden I	II	III	IV
C	73,97	73,76	73,85	73,64	73,49 Proz.
H	4,11	4,22	4,13	4,27	4,16 „

Der neue Körper ist eine Säure und steht zu dem Benzoylessigäther, der empirischen Formel nach, genau in derselben Beziehung, wie die Dehydracetsäure zum Acetessigäther:



$$\underset{\text{Acetessigäther}}{2\,CH_3COCH_2CO_2C_2H_5} = \underset{\text{Dehydracetsäure}}{C_8H_8O_4} + 2\,C_2H_6O$$



$$\underset{\text{Benzoylessigäther}}{2\,C_6H_5COCH_2CO_2C_2H_5} = \underset{\text{Dehydrobenzoylessigsäure}}{C_{18}H_{12}O_4} + 2\,C_2H_6O$$

In beiden Fällen findet die Abspaltung von 2 Mol. Alkohol statt, und man kann daher die beiden Säuren sich auch ebenso durch Austritt von 2 Mol. Wasser aus 2 Mol. Acetessigsäure oder Benzoylessigsäure gebildet denken.

Charakteristisch für die Säure sind die Farbenerscheinungen, welche sie mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt. In der Kälte löst sie sich mit olivengrüner Farbe darin auf, welche beim Erwärmen in ein prachtvolles Violett umschlägt, dessen Absorptionsspektrum den Indigostreifen zeigt. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Färbung.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, das Silbersalz wird durch Fällen einer Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat

als weißer, flockiger, lichtbeständiger Niederschlag erhalten von der Zusammensetzung $C_{18}H_{11}O_4Ag$.

	Berechnet	Gefunden
C	54,19	54,32 Proz.
H	2,75	3,08 „
Ag	27,0	26,65 „

Versetzt man eine Lösung des Ammoniaksalzes mit Eisenvitriol, so scheidet sich ein schwarzvioletter, amorpher Niederschlag ab; Eisenchlorid bewirkt eine tief scharlachrote Fällung.

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wurden zwei kristallisierende Säuren $C_{18}H_{12}O_3$ vom Schmelzpunkt 112°, und $C_{18}H_{14}O_4$, Schmelzpunkt circa 145 bis 150° unter Zersetzung, erhalten, welche wegen mangelhafter Ausbeute und schwieriger Reinigung noch nicht hinreichend untersucht worden sind. Schibbye[1]) erhielt bei der Reduktion der Dehydracetsäure eine Säure $C_8H_{10}O_3$, welche also in ihrer Zusammensetzung der ersten von uns erhaltenen entspricht.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von Alkalien auf die Dehydrobenzoylessigsäure, da dabei unter Wasseraufnahme eine Rückbildung der Benzoylessigsäure stattfindet. Wendet man eine höhere Temperatur an, so erhält man nur die Zersetzungsprodukte der Benzoylessigsäure, nämlich Acetophenon und Benzoesäure; läßt man dagegen die Dehydrobenzoylessigsäure, in ziemlich konzentrierter alkoholischer Kalilösung gelöst, 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so kann man der mit Wasser verdünnten und mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Äther beträchtliche Mengen von fast reiner Benzoylessigsäure entziehen. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ, da 3 g Dehydrobenzoylessigsäure 3,15 g rohe und 2,8 g gereinigte Benzoylessigsäure lieferten.

Wir unterlassen es vorläufig, aus diesem Verhalten Schlüsse in bezug auf die Natur der Dehydrobenzoylessigsäure zu ziehen, da unsere Versuche über dieselbe noch nicht abgeschlossen sind.

---

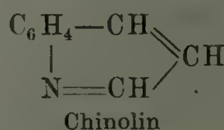
165. Mit W. H. Perkin (jun.): Über Derivate des Hydrindonaphtens.

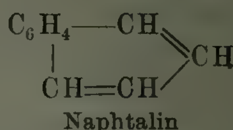
(München; Ber. 17, 122 [1884].)

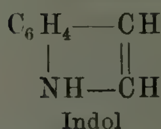
Vor kurzem hat der Eine von uns [Perkin[2])] eine Methode zur Darstellung von Verbindungen veröffentlicht, welche ringförmig geschlossene Kohlenwasserstoffe von beliebiger Größe enthalten. Bei der unabsehbaren Ausdehnung dieses Gebietes und seiner fundamentalen Bedeutung für die weitere Entwickelung der organischen Chemie haben wir uns zur Bearbeitung eines Kapitels vereinigt, welches wegen der

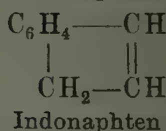
[1]) Inauguraldissertation, Würzburg. — [2]) Ber. 16, 208, 1787, 2136.

nahen Beziehungen zur Indigochemie für den Anderen ein besonderes Interesse in Anspruch nimmt. Es ist dies die Synthese des dem Indol entsprechenden Kohlenwasserstoffes C_9H_8. Denkt man sich im Indol nämlich die Imidogruppe durch Methylen ersetzt, so gelangt man zu der Formel eines noch nicht dargestellten Körpers, den wir Indonaphten nennen wollen und der zum Indol in derselben Beziehung steht, wie das Naphtalin zum Chinolin.

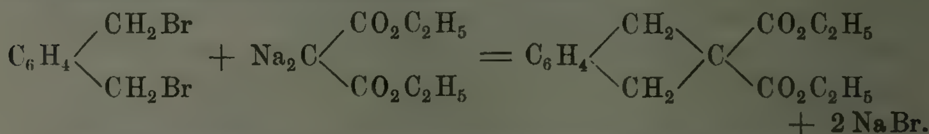

Chinolin


Naphtalin

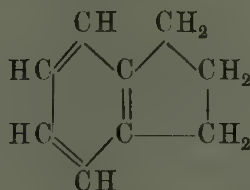

Indol


Indonaphten

Behandelt man nach Perkins Methode Orthoxylylenbromid mit Natriummalonsäureäther, so treten beide Methylengruppen des Xylols mit dem mittleren Kohlenstoffatom eines Malonsäureäthers in Verbindung unter Bildung eines Äthers der Dicarbonsäure eines Kohlenwasserstoffes, der um zwei Wasserstoffatome reicher ist als das Indonaphten, und den wir deshalb Hydrindonaphten nennen wollen:



Die Konstitution des Hydrindonaphtens wird durch folgende Formel ausgedrückt:



Es enthält, wie man sieht, einen fünfgliederigen Kohlenstoffring.

Orthoxylylenbromid.

Unter diesem Namen haben Radziszewski und Wispeck[1]) einen Körper beschrieben, der bei 140° schmilzt und in circa 50 Tln. Äther löslich ist. Da das von uns dargestellte Produkt den Schmelzpunkt 93° besitzt und sich in 5 Tln. Äther löst, muß das erstere irgend eine andere isomere Verbindung gewesen sein.

Zur Darstellung des Bromids wurde das von Langenfeld und Reuter bezogene Orthoxylol bei 150 bis 155° mit der nötigen Menge

[1]) Ber. 15, 1747.

Brom behandelt. Die nach dem Erkalten vollständig erstarrte Masse wurde mit wenig Chloroform gewaschen und daraus umkristallisiert. Man erhält so prachtvolle, centimetergroße Kristalle, welche der Analyse nach 2 At. Brom enthalten.

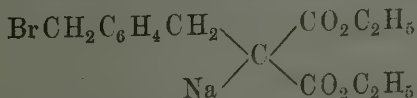
Daß die beiden Bromatome sich wirklich in zwei verschiedenen Methylgruppen befinden, ließ sich leicht durch Überführung in Phtalalkohol beweisen. 5 g der Substanz lösten sich nach 3 stündigem Kochen am Rückflußkühler in Sodalösung vollständig auf, Äther entzog der Flüssigkeit eine nach dem Verdunsten kristallinisch erstarrende Substanz, welche bei 56 bis 72° langsam schmilzt und alle Eigenschaften, welche Hessert[1]) angibt, besitzt. So zeigt sie mit konzentrierter Schwefelsäure die von demselben beschriebene Farbenerscheinung und liefert sowohl mit Permanganat als auch mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Phtalsäure. Der Phtalalkohol ist somit eine sehr leicht zugängliche Substanz geworden.

Hydrindonaphtendicarbonsäure.

Läßt man Orthoxylylenbromid nach der von Perkin zur Darstellung der Tri- und Tetramethylenverbindungen gegebenen Vorschrift auf Natriummalonsäureäther einwirken, so erhält man von der gesuchten Verbindung nur etwa 8 Proz., indem der übrige Teil in eine harzartige Säure verwandelt wird. Eine vorzügliche Ausbeute erhält man dagegen nach folgender Methode:

Eine zwei Atomen entsprechende Menge Natrium wird in dem achtfachen Gewicht Alkohol gelöst und die gebildete halbfeste Masse mit dem dreifachen Gewicht Äther in einem Kolben gleichmäßig verteilt. Hierzu gießt man nun in rascher Folge eine Lösung von 1 Mol. Bromid in 5 Tln. Äther und von 1 Mol. Malonsäureäther in der gleichen Menge Äther.

Der sich anfangs als kleisterartige Masse abscheidende Natriummalonsäureäther verschwindet bald unter Bildung eines feinkörnigen Niederschlages, der aber nicht nur Bromnatrium, sondern auch eine alkalisch reagierende organische Verbindung, vielleicht



enthält. Nach dreistündigem Stehen wird der Äther von dem Niederschlage abgegossen und abdestilliert. Der Rückstand davon, sowie der Niederschlag werden nun mit alkoholischem Kali gekocht, bis keine Trübung auf Wasserzusatz stattfindet, was etwa nach 10 Minuten der Fall ist. Nun wird der Alkohol vollständig verjagt, der Rückstand in viel Wasser gelöst und die Flüssigkeit abfiltriert.

---

[1]) Ber. 12, 646.

Zur Abscheidung der Säure säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, filtriert wenn nötig noch einmal und extrahiert mit Äther. Nach dem Verjagen desselben hinterbleibt eine kristallinische Masse, welche, aus heißem Wasser umkristallisiert, die neue Säure in reinem Zustande liefert. Die Ausbeute beträgt 75 Proz. der berechneten Menge.

Die Dicarbonsäure kristallisiert aus Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, in rhombischen Blättern, die bei 199° schmelzen und einige Grade höher lebhaft Kohlensäure unter Bildung der Monocarbonsäure entwickeln. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes in der Wärme einen amorphen, weißen Niederschlag, der beim Erkalten kristallinisch wird und in Wasser merklich löslich ist. Die Analyse des bei 100° getrockneten Silbersalzes ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{11}H_8Ag_2O_4$	Gefunden I	Gefunden II	
C	31,4	31,3	—	Proz.
H	1,9	2,0	—	„
Ag	51,4	51,9 [1])	51,3 [2])	„

Hydrindonaphtenmonocarbonsäure.

Erhitzt man die Dicarbonsäure in einer kleinen Retorte über freiem Feuer, so findet zunächst beim Schmelzen eine stürmische Kohlensäureentwickelung statt, und es destilliert dann bei stärkerem Erwärmen eine im Halse sofort erstarrende Flüssigkeit über, ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Einmaliges Umkristallisieren aus viel heißem Wasser liefert die Säure sofort im Zustande völliger Reinheit. Die folgende Analyse wurde wegen der schweren Verbrennlichkeit mit chromsaurem Blei ausgeführt.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden	
C	74,07	73,67	Proz.
H	6,1	6,7	„

Die Säure schmilzt bei 130°, destilliert unzersetzt über und löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem in 120 Tln. Die heiße wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet dann die Substanz in büschelförmig vereinigten Nadeln ab.

Den beiden beschriebenen Säuren kommen ihrer Entstehung nach folgende Formeln zu:



Schließlich sagen wir Herrn B. Homolka, welcher uns bei dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, besten Dank.

[1]) Im Schiffchen. — [2]) Im Tiegel.

167. Mit Carl Pape: Über Derivate des Orthoxylols.

(München; Ber. 17, 447 [1884].)

Orthoxylylencyanid.

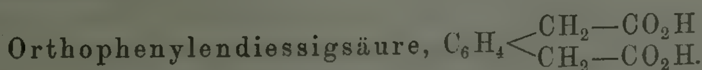
Man erhält das Orthoxylylencyanid leicht durch Einwirkung von Cyankalium auf Orthoxylylenbromid. Etwas mehr als die berechnete Menge Cyankalium wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit dem 2- bis 3fachen Volumen Alkohol versetzt; man fügt dann das fein pulverisierte Bromid hinzu und schüttelt das Gemenge gut durch. Die Flüssigkeit erhitzt sich nach und nach von selbst bis zum Sieden. Nach beendeter Reaktion läßt man die Masse noch einige Stunden stehen, verdünnt dann mit Wasser und extrahiert das Cyanid mit Äther. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt dasselbe in großen, wohl ausgebildeten Kristallen, welche aber noch durch eine beträchtliche Menge einer braunen Schmiere verunreinigt sind. Zur Darstellung der Orthophenylendiessigsäure wurde dieses Produkt ohne weitere Reinigung verwendet.

Um das Nitril rein zu erhalten, preßt man es wiederholt ab, kocht in ätherischer Lösung mit Tierkohle und kristallisiert es aus Äther um.

Die Analysen des so gereinigten Cyanids gaben folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2$	Gefunden I	Gefunden II	
C	76,92	76,6	—	Proz.
H	5,13	4,9	—	„
N	17,95	—	18,1	„

Das Orthoxylylencyanid schmilzt bei 59 bis 60°. Es ist in Äther und Alkohol ziemlich leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge, konzentrierter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure erhält man daraus Orthophenylendiessigsäure.



Orthophenylendiessigsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—CO_2H\\CH_2—CO_2H.\end{matrix}$

Beim Verseifen des Nitrils erhält man neben der Säure eine große Menge harziger Produkte, infolgedessen die Ausbeute eine ziemlich schlechte ist. Besonders leicht verschmiert sich die Substanz bei Anwendung von Natronlauge; ein etwas besseres Resultat erhält man beim Verseifen mit Schwefelsäure, doch beträgt auch in diesem Fall die Ausbeute an Säure nur 50 Proz. des angewandten (ungereinigten) Nitrils.

Man kocht das Nitril mit mäßig verdünnter Schwefelsäure einige Zeit am Rückflußkühler, verdünnt mit Wasser und extrahiert die Säure mit Äther. Durch Kochen mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Wasser wird dieselbe gereinigt.

Die Orthophenylendiessigsäure kristallisiert aus Wasser oder Äther in feinen, farblosen Nadeln, die bei 150° schmelzen. Sie ist in Äther,

Alkohol und heißem Wasser leicht löslich, schwerer löslich in kaltem Wasser.

Aus der wässerigen Lösung ihres Ammoniaksalzes fällt Silbernitrat ein in Wasser unlösliches Silbersalz.

Die Analyse dieses bei 100° getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8O_4Ag_2$
C	29,13	29,4 Proz.
H	1,98	1,92 „
Ag	53,1	52,9 „

Wir behalten uns vor, die beschriebenen Derivate des Orthoxylols eingehender zu studieren und beabsichtigen, auch noch andere in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

---

168. Mit W. H. Perkin (jun.): Neue Synthesen von Naphtalinderivaten.

(München; Ber. 17, 448 [1884].)

In einer früheren Mitteilung [1]) haben wir gezeigt, daß durch die Einwirkung von Orthoxylylenbromid auf Natriummalonsäureäther Hydrindonaphtendicarbonsäure entsteht, welche als Abkömmling eines dem Naphtalin ähnlichen, aber aus einem sechs- und einem fünfgliederigen Ringe bestehenden Kohlenwasserstoffes aufgefaßt werden kann. Zur Bestätigung der Richtigkeit dieser Ansicht schien es vor allem erforderlich, auf demselben Wege auch den sechs- und sechsgliederigen Ring, d. h. das Naphtalin, darzustellen.

Zur Lösung dieser Aufgabe würde sich der Analogie nach das Bromsubstitutionsprodukt des Orthomethyläthylbenzols von der Konstitution $C_6H_4<{CH_2Br \atop CH_2CH_2Br}$ eignen. Da dasselbe aber nicht bekannt und wahrscheinlich auch schwer darzustellen ist, nahmen wir unsere Zuflucht zu dem Acetylentetracarbonsäureäther von Conrad und Bischoff, welcher auch zu dem gewünschten Ziele führen muß, wenn es gelingt, in denselben Natrium einzuführen. Nun haben zwar die genannten Autoren [2]) einen derartigen Versuch mit negativem Erfolge ausgeführt, indessen überzeugten wir uns bald, daß es nicht nur eine Natriumverbindung des Äthers gibt, sondern daß diese auch ebenso wie Natriummalonsäureäther reagiert, wenn man eine genügend hohe Temperatur anwendet.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Acetylentetracarbonsäureäthers mit einer zwei Molekülen entsprechenden Menge Natriumäthylat, so scheidet sich auf Ätherzusatz ein schwerer, weißer Niederschlag ab, welcher aus Dinatriumacetylentetracarbonsäureäther besteht,

---

[1]) Ber. 17, 122. — [2]) Lieb. Ann. 214, 70.

da er mit Säuren den ursprünglichen Äther wieder abscheidet und einen Gehalt von 12,38 Proz. Natrium besitzt, während die berechnete Menge 12,71 beträgt. Der Grund, weshalb Conrad und Bischoff bei ihren Versuchen kein Benzylderivat des Äthers erhalten haben, liegt in der größeren Beständigkeit der Natriumverbindung. Als wir nämlich eine alkoholische Lösung von Acetylentetracarbonsäureäther mit Natriumalkoholat und Benzylchlorür im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzten, erhielten wir einen Äther, welcher nach dem Verseifen eine ölige Säure lieferte, die beim Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung eine kristallisierte, in Chloroform schwer lösliche Säure gab, deren Zusammensetzung der Analyse nach einer Benzylbernsteinsäure entspricht:

	Berechnet	Gefunden
C	63,46	63,14 Proz.
H	5,77	5,84 „

Wir haben diesen Versuch übrigens nur deshalb angestellt, um uns zu vergewissern, daß der Acetylentetracarbonsäureäther ebenso reagiert wie der Malonsäureäther, und beabsichtigen nicht das Arbeitsgebiet von Conrad und Bischoff weiter zu betreten.

Nach diesen Vorversuchen wurde nun die Einwirkung des Orthoxylylenbromids auf Natriumacetylentetracarbonsäureäther eingehend studiert.

Tetrahydronaphtalindicarbonsäure ($\beta\beta$).

Bei den Synthesen mittelst Orthoxylylenbromid in alkoholischer Lösung bereitet die Schwerlöslichkeit dieses Körpers Unannehmlichkeiten, denen man aus dem Wege gehen kann, wenn man das Bromid in Äther löst, dann Alkohol zusetzt und den Äther abdestilliert. Es bleibt dann im überschmolzenen Zustande in Lösung.

Es wurden nun 1 Mol. Bromid in 5 Tln., 1 Mol. Acetylentetracarbonsäureäther in 5 Tln., und 2 At. Natrium in 15 Tln. Alkohol gelöst, und zusammen in einem geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 130° erhitzt. In dem Rohr war eine beträchtliche Menge von Bromnatrium abgeschieden, und beim Öffnen zeigte sich ein geringer Druck. Der Inhalt wurde darauf mit einer alkoholischen Kalilösung, deren Gehalt 8 Mol. Kali entsprach, versetzt, 12 Stunden stehen gelassen und darauf gekocht, bis eine Probe sich klar in Wasser löste. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Wasserbade wurde endlich die zurückbleibende Masse in möglichst wenig Wasser gelöst, angesäuert, und die Flüssigkeit nach dem Abfiltrieren einiger harzartiger Flocken 8- bis 10 mal mit alkoholfreiem Äther extrahiert. Das nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende sirupförmige Extrakt wurde dann allmählich auf 185° erhitzt, wobei Wasserdampf und Kohlensäure entweichen, und der nach dem Erkalten kristallinisch erstarrte Rückstand mit Äther gewaschen. Es hinterbleibt hierbei das Anhydrid der Tetrahydro-

naphtalindicarbonsäure im reinen Zustande als ein weißes, kristallinisches Pulver, welches bei 184⁰ schmilzt und bei weiterem Erhitzen in Nadeln sublimiert. Es ist schwer in Äther, leichter in Alkohol und Chloroform löslich und kristallisiert aus Äther in auffallend großen, vierseitigen Prismen. Die Ausbeute beträgt 70 Proz. der berechneten Menge. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_3$ übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	71,2	71,1 Proz.
H	4,9	4,9 „

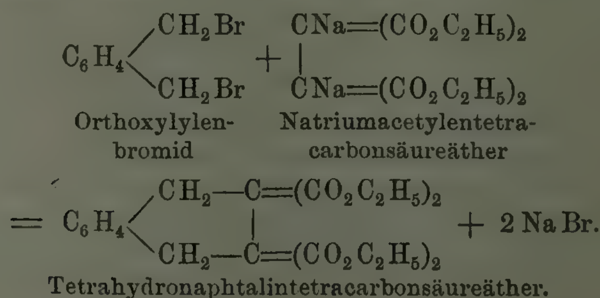
Das Anhydrid ist in kaltem Wasser gar nicht, in heißem langsam unter Bildung der Säure löslich. Schneller erfolgt die Lösung in heißer Natronlauge.

Säuren scheiden aus einer nicht zu verdünnten Lösung des Natronsalzes die Tetrahydronaphtalindicarbonsäure in Form eines weißen, aus rautenförmigen Tafeln bestehenden Niederschlages aus. Dieselbe ist wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in warmem Äther und sehr leicht in Chloroform, Alkohol und Aceton löslich. Sie schmilzt bei 199⁰ und geht dabei in das Anhydrid über, da die nach dem Abkühlen erstarrte Masse den Schmelzpunkt des letzteren — 184⁰ — zeigt. Das Silbersalz ist ein anfangs amorpher, später körnig kristallinisch werdender, weißer Niederschlag, der sich am Licht schwärzt und die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}Ag_2O_4$ besitzt:

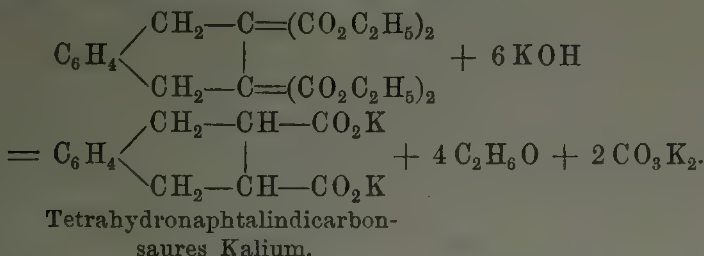
	Berechnet	Gefunden
C	33,4	33,3 Proz.
H	2,3	2,2 „
Ag	49,8	49,6 „

Erhitzt man das Silbersalz in einem Reagensrohr, so destilliert ohne Verkohlung ein Gemenge von Tetrahydronaphtalindicarbonsäureanhydrid und Naphtalin über. Leitet man die Dämpfe des Anhydrides durch ein glühendes Rohr, so entstehen reichliche Mengen von Naphtalin, welches durch seinen Schmelzpunkt 79⁰, den Geruch und die Bildung der charakteristischen Pikrinsäureverbindung identifiziert wurde.

Die eben beschriebene Überführung des Orthoxylols in Naphtalin läßt sich folgendermaßen in Formeln kleiden:

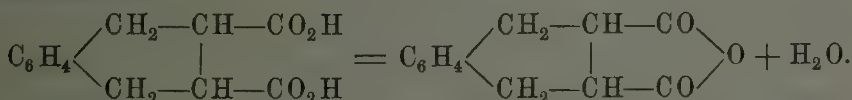


Bei der Verseifung des Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureäthers werden 2 Mol. Kohlensäure abgespalten, ebenso wie der Acetylentetracarbonsäureäther dabei Bernsteinsäure liefert:

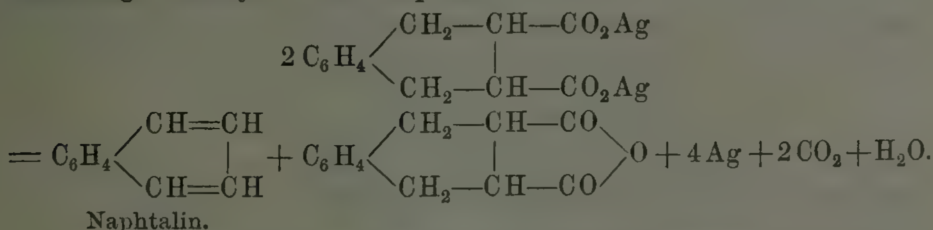


Tetrahydronaphtalindicarbonsaures Kalium.

Erhitzt man die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene Säure, so wird unter Anhydridbildung Wasser abgespalten, zugleich findet aber auch eine Kohlensäureentwickelung statt, die wahrscheinlich der Zersetzung einer gewissen Menge unverändert gebliebener Tetracarbonsäure zuzuschreiben ist:



Das Silbersalz zerfällt endlich wahrscheinlich nach folgender Gleichung in Anhydrid und Naphtalin:



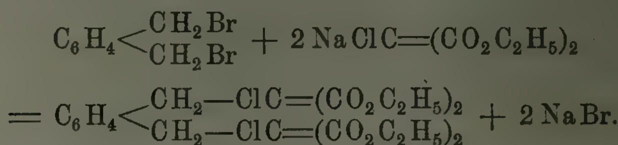
Naphtalin.

Der zu dieser Synthese angewendete Acetylentetracarbonsäureäther entsteht aus 2 Mol. Malonsäureäther durch Entziehung zweier Atome Wasserstoff. Man muß daher auch zu demselben Ziele gelangen können, wenn man mit dem Orthoxylylenbromid 2 Mol. Malonsäureäther verbindet, und erst nachher durch Entziehung der beiden Wasserstoffatome den Schluß des Ringes bewerkstelligt. Diese Operation gelingt zwar nicht direkt, weil bei der Einwirkung eines Moleküls Orthoxylylenbromid auf 2 Mol. Mononatriummalonsäureäther ein Natriumatom wandert und Veranlassung zur Bildung von Hydrindonaphtendicarbonsäureäther gibt, wohl aber durch folgenden Kunstgriff.

Läßt man 1 Mol. Orthoxylylenbromid auf 2 Mol. Natriumchlormalonsäureäther in alkoholischer Lösung eine Stunde bei Wasserbadtemperatur einwirken, so bildet sich unter reichlicher Bromnatriumabscheidung Orthoxylylendichlordimalonsäureäther, welcher im gereinigten Zustande ein dickes, nach einiger Zeit zu großen, farblosen Kristallen erstarrendes Öl bildet.

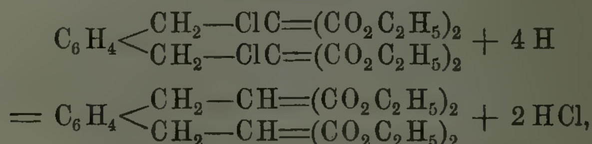
	Berechnet	Gefunden
Cl	14,49	13,9 Proz.

Dieser Vorgang entspricht folgender Gleichung:



$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 2\,NaClC{=}(CO_2C_2H_5)_2$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}CH_2{-}ClC{=}(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2{-}ClC{=}(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} + 2\,NaBr.$$

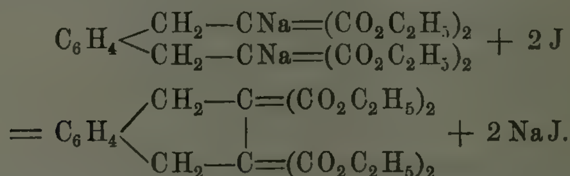
Behandelt man nun diesen gechlorten Äther in Eisessiglösung mit Zinkstaub, so werden die beiden Chloratome durch Wasserstoff ersetzt, und man erhält den Orthoxylylendimalonsäureäther:



$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2{-}ClC{=}(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2{-}ClC{=}(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} + 4\,H$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}CH_2{-}CH{=}(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2{-}CH{=}(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} + 2\,HCl,$$

welcher, in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat und Äther versetzt, eine als schwerer, weißer Niederschlag zu Boden fallende Natriumverbindung liefert. Diese letztere gibt beim Behandeln mit einer ätherischen Jodlösung den oben erwähnten Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureäther, welcher beim Verseifen die bei 199° schmelzende Tetrahydronaphtalindicarbonsäure entstehen ließ, leicht durch die Kristallform und den bei 184° liegenden Schmelzpunkt des Anhydrids identifizierbar.

Folgende Gleichung drückt die Schlußreaktion aus:



$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2{-}CNa{=}(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2{-}CNa{=}(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} + 2\,J$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}CH_2{-}C{=}(CO_2C_2H_5)_2\\ \quad\;\; |\\CH_2{-}C{=}(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} + 2\,NaJ.$$

Die Zusammensetzung des Orthoxylylendimalonsäureäthers ist bis jetzt noch nicht durch die Analyse festgestellt worden, er soll aber noch einer genauen Untersuchung unterworfen werden, weil zu hoffen ist, daß man durch die Einwirkung von Äthylenbromid und ähnlichen Körpern auf die Natriumverbindung desselben zu Abkömmlingen ringförmiger Kohlenwasserstoffe gelangen wird, welche acht und mehr Glieder zählen.

Wir sind mit der Ausarbeitung dieses Kapitels nach verschiedenen Richtungen hin beschäftigt und werden demnächst über die erhaltenen Resultate weiter berichten.. Herrn Homolka, welcher uns auch bei dieser Arbeit auf das freundlichste unterstützt hat, sagen wir unsern besten Dank.

---

222. Harry Ingle: Über Paradiacetylbenzol.

(München; Ber. 27, 2526 [1894].)

A. v. Baeyer beobachtete vor einiger Zeit[1]), daß bei der Einwirkung von Terephtalylchlorid auf Natriummalonsäureester ein Körper entsteht, welcher beim Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure ein Diketon — das p-Diacetylbenzol — liefert. Da letzteres zu dem noch unbekannten und wegen seiner Beziehungen zu den Terpentinölen interessanten doppelten Styrol — dem p-Divinylbenzol — führen mußte, veranlaßte er mich, das Diacetylbenzol zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen, deren erste Resultate hier in summarischer Weise mitgeteilt werden sollen, während die ausführliche Publikation an einem andern Orte stattfinden wird.

Terephtalyldimalonsäureester.

Behandelt man Dinatriummalonsäureester mit 1 Mol. Terephtalylchlorid, so bildet sich der Terephtalyldimalonsäureester in fast quantitativer Menge. Dieser Ester kristallisiert aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 110° schmelzen und die Zusammensetzung $C_6H_4[COCH(CO_2C_2H_5)_2]_2$ besitzen. Die Analyse ergab für die Formel $C_{22}H_{26}O_{10}$ stimmende Zahlen.

Ber. Prozente:	C 58,67,	H 5,78.
Gef. „	„ 58,48,	„ 5,83.

Der Körper färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid kirschrot, löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe unverändert auf, erleidet aber bei längerem Stehen in alkalischer Lösung Säurespaltung, indem Terephtalsäure zurückgebildet wird.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt dagegen teilweise Ketonspaltung ein.

p-Diacetylbenzol.

Kocht man Terephtalyldimalonsäureester mit verdünnter Schwefelsäure unter Alkoholzusatz, so wird er nach ein- bis zweitägigem Kochen in Diacetylbenzol, Acetylbenzoesäure und Terephtalsäure gespalten, und zwar lieferten 10 g Terephtalylchlorid etwa 2 bis 3 g Diacetylbenzol, 3 g Acetylbenzoesäure und 2 g Terephtalsäure.

Das p-Diacetylbenzol kristallisiert aus Alkohol in sechsseitigen, das Licht stark brechenden Prismen, die bei 114° schmelzen. Es besitzt die Zusammensetzung $C_6H_4(COCH_3)_2$. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{10}O_2$:

Ber. Prozente:	C 74,07,	H 6,17.
Gef. „	„ 73,95,	„ 6,26.

[1]) Ber. 25, 1039.

Der Körper färbt sich mit Eisenchlorid nicht, liefert eine kristallisierende Natriumbisulfitverbindung, ein bei 182° schmelzendes und in goldgelben Nädelchen kristallisierendes Hydrazon, sowie ein in weißen Nädelchen kristallisierendes und bei 240° unter Zersetzung schmelzendes Dioxim. Letzteres enthielt 14,48 Proz. Stickstoff; ber. 14,55 Proz. Stickstoff.

Die neben dem Diketon durch teilweise Keton- und teilweise Säurespaltung erhaltene Acetylbenzoesäure ist identisch mit der von Richard Meyer[1]) und Ahrens[2]) erhaltenen Substanz. Dieselbe schmilzt nach der Sublimation bei 205°, während Meyer und Ahrens den Schmelzpunkt 200° angeben.

Der Schmelzpunkt des Methyläthers wurde bei 91° gefunden.

Das Phenylhydrazon stellt goldgelbe Blättchen dar, die bei 235° schmelzen, das Oxim bei 254° schmelzende Blättchen.

p-Di-α-oxäthylbenzol.

Dieser Alkohol wird durch Reduktion einer wässerigen Lösung des Diacetylbenzols mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom und bei Wasserbadtemperatur gewonnen. Er bildet ein dickflüssiges Öl, welches anfangs süß, nachher bitter schmeckt und in Wasser sowie in Alkohol löslich ist. Unter gewöhnlichem Druck kann er nicht ohne Zersetzung destilliert werden. Permanganat wirkt in der Kälte nicht ein und gibt in der Wärme damit Terephtalsäure. Die Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_6H_4[CH(OH)CH_3]_2$. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{14}O_2$:

Ber. Prozente:	C	71,43,	H 8,34.
Gef. „	„	71,32,	„ 8,25.

p-α-Bromäthyl-α-oxäthylbenzol.

Versetzt man eine Lösung des Alkohols in wenig Eisessig mit einer bei 15° gesättigten wässerigen Bromwasserstoffsäure und läßt einige Zeit stehen, so kann man der Flüssigkeit durch Äther das in weißen Nädelchen kristallisierende und bei 136° schmelzende intermediäre Monobromid entziehen. Es besitzt die Zusammensetzung $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)CH_3\\CHBrCH_3\end{matrix}$. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{13}BrO$:

Ber. Prozente:	Br	34,96.
Gef. „	„	35,36.

p-Di-α-bromäthylbenzol.

Läßt man den Alkohol dagegen mit bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte stehen, so scheiden sich schon nach

[1]) Lieb. Ann. 219, 259. — [2]) Ber. 20, 2955.

20 Stunden Kristalle des Dibromids ab. Nach dem Umkristalliseren aus Äther zeigten dieselben einen Schmelzpunkt von 112°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_4(CHBrCH_3)_2$. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{12}Br_2$:

Ber. Prozente: Br 54,74.
Gef. „ „ 54,35.

p-Divinylbenzol.

Destilliert man das Dibromid mit Chinolin bei etwa 10 mm Druck, so geht das Divinylbenzol mit dem Chinolin zugleich über und kann dem letzteren durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entzogen werden. Dieser Kohlenwasserstoff besitzt einen petroleumähnlichen Geruch und verharzt beim Versuch, ihn bei gewöhnlichem Druck zu destillieren, fast vollständig. Der Siedepunkt scheint bei etwa 180° zu liegen. Unter diesen Umständen wurde darauf verzichtet, den Kohlenwasserstoff zu analysieren, dessen Zusammensetzung durch die Bildung eines Tetrabromides ohnehin festgestellt ist.

Tetrabromid des p-Divinylbenzols.

Beim Bromieren in Chloroformlösung erhält man ein Tetrabromid, welches, aus Äther umkristallisiert, bei 156,5° schmolz. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{10}Br_4$:

Ber. Prozente: Br 71,05.
Gef. „ „ 71,13.

Ein weiterer Beweis dafür, daß der eben beschriebene Kohlenwasserstoff das Divinylbenzol ist, wurde durch die Überführung desselben in das ursprüngliche aus dem Acetonalkohol erhaltene Dibromid erbracht.

Dihydrobromid des Divinylbenzols, identisch mit p-Di-α-bromäthylbenzol.

Läßt man eine Lösung des Divinylbenzols in Eisessig-Bromwasserstoff stehen, so scheiden sich Kristalle aus, die bei 110 bis 112° schmelzen und sich ganz wie das oben beschriebene Dibromid verhalten. Die Analyse stimmte auch für die Formel $C_{10}H_{12}Br_2$:

Ber. Prozente: Br 54,74.
Gef. „ „ 54,60.

Ein kristallisierendes Nitrosochlorid oder Nitrosit des Divinylbenzols konnte nicht erhalten werden.

XVII.

ABHANDLUNGEN VERMISCHTEN INHALTS ÜBER SUBSTANZEN AUS DER ALIPHATISCHEN GRUPPE.

---

6. Sur la nature de l'acide allophanique.

(Gent; Bull. de l'acad. royale de Belgique [2] 7, No. 8 [1859].)

Diese Abhandlung ist dem Inhalte nach identisch mit der nächstfolgenden und deshalb hier weggelassen.

---

8. Über die Natur der Allophansäure.

(Gent; Lieb. Ann. 114, 156 [1860].)

Schon vor langer Zeit haben Liebig und Wöhler[1]) durch die Einwirkung von Cyansäure auf Alkohol einen merkwürdigen Körper kennen gelehrt, den sie zuerst für Cyansäureäther hielten und erst später, als sie die Verschiedenheit in der Zusammensetzung erkannten, aus diesem Grunde Allophansäureäther benannten. Richardson[2]) und Schlieper[3]) stellten die entsprechenden Methyl- und Amylverbindungen dar, die in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit der Äthylverbindung zeigen.

Liebig und Wöhler[4]) betrachteten ihre Verbindung als den Äther einer eigentümlichen Säure, und wurden besonders durch das Verhalten derselben gegen Alkalien in der Kälte in dieser Ansicht bestärkt, indem es ihnen gelang, auf diesem Wege ein entsprechendes Baryt- und Kalisalz darzustellen. Gerhardt[5]) verglich die Allophansäure mit der Carbaminsäure und leitete sie vom kohlensauren Harnstoff ab, wie die Carbaminsäure vom doppeltkohlensauren Ammoniak. Das Zerfallen der allophansauren Salze beim Erhitzen in kohlensaures Salz und Harnstoff diente dieser Ansicht zur Stütze.

Außer den beiden eben angeführten Zersetzungen der Allophanverbindung existiert noch eine dritte, nämlich in Cyanursäure und Alkohol. Allophansäureäther, trocken erhitzt, spaltet sich in Alkohol und Cyanursäure, und ebenso liefern kochende Alkalien mit demselben Cyanursäuresalz und Alkohol. Mir scheint diese letztere Zersetzung Anhalt zu geben für eine Ansicht, die nicht nur ein einfacher Ausdruck

---

[1]) Pogg. Ann. 20, 395; Lieb. Ann. 58, 260; 59, 291; Liebig, Lieb. Ann. 21, 125. — [2]) Lieb. Ann. 23, 138. — [3]) Lieb. Ann. 59, 23. — [4]) Lieb. Ann. 59, 291. — [5]) Traité de chim. org. I, 416.

für die bekannten allophansauren Verbindungen ist, sondern auch die im folgenden beschriebenen eigentümlichen Körper auf eine zwanglose Weise an jene anreiht.

Da man bisher nur die Einwirkung der Cyansäure auf einsäurige Alkohole studiert hatte, so fand ich mich veranlaßt, ihr Verhalten gegen Glycol und Glycerin zu untersuchen.

Das Glycerin absorbiert mit Leichtigkeit die Dämpfe der Cyansäure und verwandelt sich dabei in eine weiße, klebrige Masse. Diese löst sich in Alkohol mit Zurücklassung von etwas Cyamelid und liefert beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung kleine, durchscheinende Warzen, die harte Krusten bilden. Zum vollständigen Auskristallisieren ist oft viel Zeit nötig, besonders wenn noch viel Glycerin zugegen ist; man tut daher besser, das Rohprodukt zuerst mit etwas kaltem Alkohol zu waschen. Die Warzen, noch einmal umkristallisiert und bei 100° getrocknet, gaben folgende Zahlen:

I. 0,4626 g, mit chromsaurem Blei und metallischem Kupfer verbrannt, lieferten 0,5672 g CO_2 und 0,2401 g HO.

II. 0,5245 g gaben 0,6502 CO_2 und 0,2716 HO.

III. 0,3678 g gaben 0,4010 Pt.

Hiernach ergeben sich folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C_{10}	33,7	33,5	33,8	—
H_{10}	5,6	5,7	5,7	—
O_{10}	—	—	—	—
N_2	15,7	—	—	15,5

Die Substanz besitzt also die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_{10}N_2$, sie ist eine Addition von 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. Glycerin:



$$2\,(C_2NHO_2) + C_6H_8O_6 = C_{10}H_{10}O_{10}N_2.$$

Das allophansaure Glycerin besitzt weder Geruch noch Geschmack, löst sich langsam aber reichlich in Wasser und ziemlich leicht in kochendem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten in Warzen abscheidet. Trocken erhitzt, schmilzt es etwa bei 160° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelatinösen Masse erstarrt. Steigert man die Temperatur, so entwickelt sich sehr viel kohlensaures Ammoniak und die Masse bräunt sich schließlich, unter Verbreitung eines Geruches nach verbranntem Horn. Durch verdünnte Säuren wird es in der Kälte nicht zersetzt, konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören dasselbe unter Entwickelung von Kohlensäure. Mit Barythydrat und Wasser zusammengerieben, löst es sich mit Leichtigkeit, aber die klare, filtrierte Lösung setzt schon nach kurzer Zeit einen voluminösen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag ab, der kohlensaurer Baryt ist. Selbst wenn die Menge des Baryts unzureichend ist, findet dies statt, und ich habe vergeblich versucht, auf

diese Weise allophansauren Baryt zu erhalten. Eine gewisse Menge scheint sich jedoch zu bilden, da die Flüssigkeit selbst nach langem Stehen noch durch Erhitzen kohlensauren Baryt ausscheidet. Setzt man bei unzureichendem Baryt Alkohol der Flüssigkeit zu, so erhält man allophansaures Äthyl, wahrscheinlich infolge einer katalytischen Wirkung. Beim Erhitzen einer Lösung von Barythydrat und allophansaurem Glycerin erhält man nichts anderes als kohlensauren Baryt, Harnstoff und Glycerin. In alkoholischer Kalilösung ballt die Glycerinverbindung zuerst zu einer klebrigen Masse zusammen, löst sich allmählich darin auf und scheidet lange Nadeln aus, die sich nach einiger Zeit in kleine, voluminöse Nädelchen verwandeln. Diese Nadeln scheinen mir äthylkohlensaures Kali zu sein; allophansaures Kali konnte ich nicht entdecken.

Glycol absorbiert die Dämpfe der Cyansäure mit mehr Energie wie das Glycerin, und es ist deshalb zweckmäßig, das Gefäß während der Reaktion abzukühlen. Man erhält so eine feste, weiße Masse, die sich in kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten setzen sich farblose, glänzende Blätter von allophansaurem Glycol ab. Bei 100⁰ getrocknet, gab diese Substanz folgende Zahlen:

I. 0,4036 g Substanz gaben 0,4909 CO_2 und 0,2093 HO.
II. 0,4560 „ „ „ 0,5492 CO_2 „ 0,2316 HO.
III. 0,4128 „ „ „ 1,2737 Platinsalmiak.

Hieraus ergeben sich folgende Werte:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C_8	32,5	33,0	32,9	—
H_8	5,4	5,7	5,6	—
O_8	—	—	—	—
N_2	19,2	—	—	19,2

Das allophansaure Glycol entspricht also genau der Glycerinverbindung:



$$2\,(C_2NHO_2) + C_4H_6O_4 = C_8H_8O_8N_2.$$

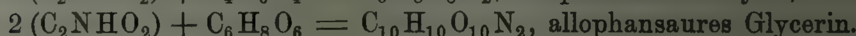
In Alkohol und Wasser löst es sich leichter wie diese, ist ohne Geschmack und Geruch und schmilzt bei 160⁰ ohne Zersetzung zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Stärker erhitzt, entwickelt es kohlensaures Ammoniak und eine dicke Flüssigkeit destilliert über, während wenig Cyanursäure zurückbleibt. Konzentrierte Säuren zersetzen dasselbe; gegen Barythydrat verhält es sich wie die Glycerinsubstanz, ebenso mit alkoholischer Kalilösung. Konzentrierte, wässerige Kalilauge zersetzt es ebenfalls ohne Bildung von Cyanursäure.

Die Bildungsweise der beiden soeben beschriebenen Substanzen ist vollkommen der des allophansauren Äthyls entsprechend. 2 Mol. Cyan-

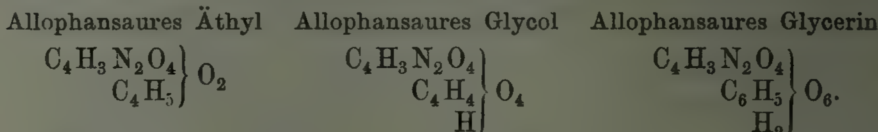
säure vereinigen sich immer mit 1 Mol. Alkohol, mag dieser nun ein-, zwei- oder dreisäurig sein:


$2\,(C_2NHO_2) + C_4H_6O_2 = C_8H_8O_6N_2$, allophansaures Äthyl,


$2\,(C_2NHO_2) + C_4H_6O_4 = C_8H_8O_8N_2$, allophansaures Glycol,


$2\,(C_2NHO_2) + C_6H_8O_6 = C_{10}H_{10}O_{10}N_2$, allophansaures Glycerin.

Man kann Liebigs und Wöhlers Betrachtung des allophansauren Äthyls auch auf die beiden anderen Substanzen ausdehnen und sie als basische Äther des Glycols und Glycerins ansehen, entsprechend dem einfach essigsauren Glycol und dem Monacetin:


Allophansaures Äthyl $\left.\begin{matrix} C_4H_3N_2O_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$ Allophansaures Glycol $\left.\begin{matrix} C_4H_3N_2O_4 \\ C_4H_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$ Allophansaures Glycerin $\left.\begin{matrix} C_4H_3N_2O_4 \\ C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$.

Indessen spricht das Verhalten unserer Verbindungen nicht sehr für eine solche Ansicht. Einerseits wäre es nämlich auffallend, daß die Wirkung der Cyansäure bei der Bildung basischer Äther stehen bleibt, und andererseits kann man nicht einsehen, weshalb die Glycerin- und die Glycolsubstanz sich anders gegen Alkalien verhalten sollten, wie die Äthylverbindung. Offenbar müßte bei dieser Betrachtungsweise die Allophansäure sich in gleicher Weise auf Baryt übertragen lassen.

Gerhardts Ansicht, die Allophansäure als Kohlensäure + Harnstoff zu betrachten, ist allerdings der Ausdruck der endlichen Zersetzung dieser Körper, sie scheint mir aber auch weiter nichts zu sein.

Wie schon oben erwähnt worden, kann man außerdem die Allophansäure mit der Cyanursäure vergleichen. Man kann sich vorstellen, daß, ebenso wie sich 3 Mol. Cyansäure zu 1 Mol. Cyanursäure vereinigen, sich auch 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. Alkohol zu einem Ganzen verbinden, dem allophansauren Äther. Und wie sich die Cyanursäure beim Erhitzen wieder in Cyansäure spaltet, so zerfällt auch die Äthylverbindung in die Elemente, aus denen sie entstanden. Eine Verbindung der Eugensäure, die ich sogleich näher beschreiben werde, zeigt dasselbe Verhalten; beim Erhitzen destilliert Eugensäure über, es bleibt Cyanursäure zurück, die offenbar durch eine Umlagerung der Cyansäuremoleküle entstanden, und welche durch weiteres Erhitzen wie bekannt diesen Körper in Freiheit setzt.

Die Cyanursäure kann man nun auf verschiedene Weise betrachten. Man kann sie ansehen als eine additionelle Molekularaneinanderlagerung, oder als drei Ammoniake, die durch ebensoviel Carbonyle zusammengehalten werden, oder auch endlich als die dem festen Chlorcyan entsprechende dreibasische Säure mit dem dreiatomigen Radikal Cy_3. Die beiden ersten Ansichten machen die Vergleichung mit der Allophansäure sehr leicht. In dem einen Falle tritt 1 Mol. Alkohol, Glycol oder Glycerin an die Stelle eines Moleküls Cyansäure, in dem anderen schnallt ein Carbonyl- anstatt eines Cyansäuremoleküls das eines Alkohols an

den Rest. Dagegen widerstrebt natürlich die Annahme des dreiatomigen Radikals Cy_3 einer jeden solchen Vergleichung, da in der Allophansäure nur 2 Cy zur Verfügung stehen. Und wenn man dieses mehratomige Radikal als charakteristisch für die Cyanursäure und die ganze Gruppe verdreifachter Cyanverbindungen ansieht, so wird damit auch jede Ähnlichkeit dieser Verbindungen mit den Allophanaten aufgehoben.

Cyanursäure

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad\qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\\text{Ȼ}\Theta\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}\Theta\\H\\\text{Ȼ}\Theta\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}\Theta\\\text{Ȼ}\Theta\end{matrix}\right\}N \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cy_3}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Allophansaures Äthyl

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Allophansaures Glycol

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\\text{Ȼ}\Theta\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}\Theta\\H\\\text{Ȼ}\Theta\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Dagegen scheint das abweichende Verhalten der Glycerin- und Glycolverbindung gegen Barythydrat nur im ersten Augenblick ihrer Vergleichung mit der Äthylverbindung der Cyanursäure widersprechend. In der Tat, mag man nun annehmen, daß ein doppelter Austausch zwischen C_4H_4 und C_6H_5 einerseits mit 2 Ba und 3 Ba andererseits stattfindet, oder daß 2 oder 3 Mol. Barythydrat an die Stelle des Glycols und Glycerins treten, so befindet sich doch immer zwei- oder dreimal so viel Barythydrat in dem Rahmen der Verbindung, wie beim allophansauren Baryt. Und es kann gar nicht wundernehmen, wenn dieser Überschuß von Baryt in der Verbindung in der Kälte schon ebenso wirkt wie der freie Baryt beim Erhitzen auf den allophansauren; es ist dies mit anderen Worten eine Wirkung des Barythydrats in statu nascendi.

Allophans. Glycol

$$\begin{matrix}C_2NHO_2\\C_2NHO_2\\C_4H_6O_4\end{matrix} + Ba_2H_2O_4 = \begin{matrix}C_2NHO_2\\C_2NHO_2\\Ba_2H_2O_4\end{matrix} + C_4H_6O_4$$

$$= \underset{\text{Harnstoff}}{N_2C_2O_2H_4} + C_2O_6Ba_2 + \underset{\text{Glycol}}{C_4H_6O_4}.$$

Die Cyansäure wirkt auf ähnliche Weise wie auf die Alkohole auch auf Körper, die wenig Ähnlichkeit mit diesen bieten.

Eugensäure verschluckt z. B. begierig die Dämpfe derselben und verwandelt sich in eine dicke Masse, die, in heißem Alkohol gelöst, beim

Erkalten lange, glänzende Nadeln liefert. Diese lieferten, bei 100° getrocknet, folgende Zahlen bei verschiedenen Darstellungen:

I. 0,2432 g gaben 0,5084 CO_2 und 0,1278 HO.
II. 0,3620 „ „ 0,7605 CO_2 „ 0,1857 HO.
III. 0,1857 „ „ 0,3948 CO_2 „ 0,0993 HO.
0,2781 „ „ 0,4988 Platinsalmiak.

Das Resultat hiervon ist:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C_{24}	57,6	57,0	57,3	57,9
H_{14}	5,6	5,8	5,7	5,9
N_2	11,2	—	—	11,3
O_8	—	—	—	—

Diese Substanz ist also auch allophansaure Eugensäure:

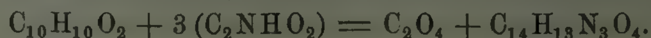


$$2\,(C_2HNO_2) + C_{20}H_{12}O_4 = C_{24}H_{14}N_2O_8.$$

Die Eugenallophansäure ist nicht in Wasser löslich, wenig in kaltem, reichlich in heißem Weingeist. Sie besitzt eine starke Kristallisationskraft, so daß selbst kleine Mengen einer Lösung verhältnismäßig lange Nadeln liefern. Die Verbindung ist leicht in Äther löslich, ohne Geruch und Geschmack, besitzt Seideglanz und ist an der Luft beständig. Konzentrierte Säuren zersetzen dieselbe; Barythydrat, mit ihr und Wasser zusammengerieben, gibt einen dicken Brei, der aus eugensaurem und allophansaurem Baryt besteht. Mit alkoholischer Kalilösung scheint sie kein allophansaures Kali zu geben. Beim Erhitzen zersetzt sich die Eugenallophansäure in Eugensäure und Cyanursäure, weil die Cyansäure nicht wie in der Glycerin- und Glycolverbindung die Elemente des Wassers vorfindet, um kohlensaures Ammoniak zu geben.

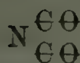
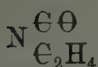
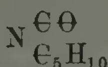
Die soeben besprochenen Verbindungen haben noch von einer anderen Seite einiges Interesse. Glycol und Eugensäure und besonders Glycerin sind Körper, die nicht viel Neigung besitzen, kristallinische Verbindungen zu geben, während ihre Allophanate mit großer Leichtigkeit kristallisieren. Wenn nun, wie zu vermuten ist, dieser Umstand auch bei anderen ähnlichen Verbindungen stattfindet, so kann man vielleicht dies benutzen, um Körper, die durch ihre physikalischen Eigenschaften der Untersuchung Hindernisse in den Weg legen, in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen. Und vielleicht können diese Verbindungen unter Umständen selbst dazu dienen, das Molekulargewicht zu bestimmen, wo die gewöhnlichen Mittel nicht ausreichen.

Aus dem Verhalten der Eugensäure gegen Cyansäure ergibt sich, daß dieser Körper wenigstens hierin den Alkoholen anzureihen ist, da die Aldehyde sich nicht direkt verbinden, sondern unter Austritt von Kohlensäure Trigensäuren bilden. Die Verbindung mit dem gewöhnlichen Aldehyd ist schon von Liebig und Wöhler dargestellt und ich habe mit dem Baldrianaldehyde die entsprechende Trigensäure erhalten:



$$C_{10}H_{10}O_2 + 3\,(C_2NHO_2) = C_2O_4 + C_{14}H_{13}N_3O_4.$$

Man kann diese Substanzen als Cyanursäure betrachten, in der das Radikal Carbonyl durch C_4H_4 oder $C_{10}H_{10}$ vertreten ist.

Cyanursäure	Trigensäure	Baldriantrigensäure
		
		
		

Schließlich bemerke ich noch, daß ich mich mit Vorteil zur Darstellung der Cyansäure anstatt einer Retorte eines Verbrennungsrohres bedient habe, das rechtwinkelig umgebogen und so in einem Verbrennungsofen angebracht ist, daß man das Knie noch erhitzen kann. Fängt man nun von diesem an, das Rohr langsam zu erhitzen, so erleidet man viel weniger Verlust durch Bildung von Cyamelid, als wenn man in einer Retorte operiert, vorzüglich wenn die Natur des Versuchs es gestattet, zu gleicher Zeit einen langsamen Strom von Kohlensäure über die Cyanursäure streichen zu lassen.

---

17. Über die Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure.

(Berlin; Zeitschrift f. Ch. u. Pharm. **1864**, 712, sowie Monatsber. d. königl. Akad. d. Wissenschaften zu Berlin **1864**, 584.)

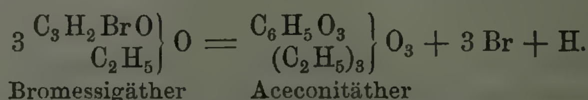
Alle organischen Säuren, die nur C_1H_1O enthalten, lassen sich von der Ameisensäure ableiten, indem man an die Stelle des einen Wasserstoffs in derselben einen Kohlenwasserstoff, Alkohol, Aldehyd oder eine aus diesen bestehende kompliziertere Gruppe setzt. Es zerfällt demnach eine jede Säure in die Ameisensäuregruppe COHO, die wir Carboxyl nennen wollen, und in einen Rest. Die Basicität der Säure hängt ab von der Anzahl der in derselben enthaltenen Carboxyle, eine Regel, die zuerst von Kekulé, wenn auch in etwas anderer Form, ausgesprochen ist.

Die Synthese einer solchen Säure ist hiernach auf drei verschiedenen Wegen möglich. Entweder fügt man irgend einer Gruppe Carboxyl hinzu, oder man vergrößert den Rest einer schon Carboxyl enthaltenden Substanz, d. h. einer Säure, oder man vereinigt endlich mehrere Säuremoleküle zu einem neuen Molekül. In die erste Klasse gehören die Synthesen durch Zuführung von Kohlensäure auf direktem Wege oder durch Vermittelung von Cyan, in die zweite die Bildung von Zimtsäure aus Benzoesäure und Chloraceten, in die dritte die von Löwig beobachtete Reduktion des Oxaläthers. Diese letztere Reaktion, wobei sich aus der Oxalsäure Desoxalsäure bildet, ist von besonderem Interesse,

weil sie direkt von einer einfachen zu einer sehr komplizierten Säure führt. Indessen ist der von Löwig beobachtete Fall so verwickelt, daß er nicht wohl zu einer Verallgemeinerung geeignet ist, und ich habe mich daher bemüht, eine ähnliche Reaktion unter möglichst einfachen Bedingungen herzustellen.

Man kennt übrigens schon lange einen Vorgang, der in dieselbe Gruppe von Erscheinungen gehört, nämlich die freiwillige Verdreifachung der Brenztraubensäure. Diese Säure enthält als Rest einen Aldehyd, welcher sich von selbst wie der gewöhnliche Aldehyd verdreifacht und das dazugehörige Carboxyl mit in die neue Verbindung hinübernimmt, so daß eine dreibasische Säure gebildet wird. Benutzt man diesen Fingerzeig, so ist zur Bildung einer komplizierten Säure aus einer einfachen nur nötig, daß man den Rest der letzteren in einen labilen Zustand versetzt, der ihn geeignet macht, ähnlich wie der Aldehyd zu dritt sich aneinander zu lagern.

Die Essigsäure, von welcher ich ausgegangen bin, ist eine Verbindung von Methyl mit Carboxyl. Handelt es sich nun darum, diese Säure zu einer ähnlichen Kondensation wie die der Brenztraubensäure zu veranlassen, so muß das Methyl in einen labilen Zustand versetzt werden. Und da bietet sich als einfachstes Mittel die Methode dar, welche man zur Darstellung der Alkoholradikale benutzt, nämlich Einführung von Brom und nachherige Wegnahme desselben durch Natrium. Ich ließ daher dieses Metall auf den Äther der Bromessigsäure einwirken und erhielt in der Tat einen Äther, der sich von einer verdreifachten Essigsäure ableitet, indem 3 At. Brom und 1 At. Wasserstoff austreten:



$$3\left.\begin{matrix}C_3H_2BrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_6H_5O_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\,Br + H.$$

Bromessigäther — Aceconitäther

Läßt man Natrium auf Bromessigäther in der Hitze einwirken, so erhält man eine schmierige, braune Masse, die sich an der Luft unter Schwärzung zersetzt. Im Vakuum destilliert, gibt dieselbe einen Äther, der unter gewöhnlichem Druck nicht destilliert werden kann, im leeren Raum dagegen etwas über 200° ohne Zersetzung übergeht. Dieser Äther besitzt sehr viel Ähnlichkeit mit dem Aconitsäureäther und zeigt auch fast dieselbe Zusammensetzung; er ist indessen ein Gemisch der Ätherarten zweier neuer Säuren, der Aceconitsäure und der Citracetsäure. Man kann dieselben nicht trennen, sondern muß zu diesem Zwecke die Barytsalze darstellen. Der rohe Äther löst sich leicht in Barytwasser und gibt beim Eindampfen ein schwer lösliches Salz, den aceconitsauren Baryt, und ein leichtlösliches, den citracetsauren Baryt. Die Aceconitsäure zeigt in ihren Salzen die Zusammensetzung $C_6H_8O_6$ und ist eine dreibasische Säure. Mit Bleizucker und salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt sie einen weißen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber einen körnigen, und zeigt, mit Kalkwasser erhitzt,

dieselbe Erscheinung wie die Citronensäure, indem sich die Lösung beim Erwärmen trübt und beim Erkalten wieder klärt. Die freie Aceconitsäure kristallisiert in warzenförmig vereinigten Nadeln wie die Aconitsäure, aber leichter wie diese, und ist ebenfalls in Äther leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie, verbrennt mit Hinterlassung von wenig Kohle und gibt, im Röhrchen erwärmt, kein kristallisierendes Sublimat wie das von Dessaignes beobachtete Reduktionsprodukt der Aconitsäure.

Die Citracetsäure scheint nicht zu kristallisieren und bietet der Untersuchung einige Schwierigkeiten dar, so daß die Formel noch nicht mit Bestimmtheit hat festgestellt werden können. Indessen kann dieselbe von der der Aceconitsäure wohl nicht viel abweichen, da die gemischten Äther fast genau die Zusammensetzung des Aceconitäthers zeigten. Sie ist eine dreibasische Säure, indessen scheint das dritte Metall nur schwach gebunden zu sein, da das dreibasische Barytsalz stark alkalisch reagiert. Die Silber- und Bleisalze sind amorphe Niederschläge, welche sich in Wasser lösen; ersteres schwärzt sich sehr schnell am Lichte.

Die Formel der Aceconitsäure kann folgendermaßen geschrieben werden: $\left.\begin{matrix} C_3H_5 . C_3O_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$, indessen muß man dabei berücksichtigen, daß, der Entstehung nach, der Kohlenwasserstoff C_3H_5 der Grund des Zusammenhanges der drei Kohlenoxyde ist. Ferner ergibt sich aus der Bildung dieser Säure, daß die Kohlenoxyde mit dem Reste in derselben Weise verbunden sind, wie dies in der Essigsäure der Fall ist. Da nun zum vollständigen Verständnis einer mehrbasischen Säure es nur erforderlich ist, die Natur des Restes und die Art und Weise zu kennen, wie die Carboxyle mit demselben verbunden sind, so bleibt bei der Aceconitsäure nur die Natur des Kohlenwasserstoffs C_3H_5 aufzuklären. Wenn derselbe mit dem Allyl identisch ist, so dürfte die Aceconitsäure mit der Carballylsäure übereinstimmen, welche Simpson aus dem Allyltricyanid erhalten, aber noch nicht näher beschrieben hat. Die Beziehungen der besprochenen Säuren zu der Citronensäuregruppe bleiben noch aufzuklären.

---

21. Über die Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure [1]).

(Berlin; Lieb. Ann. 135, 306 [1865].)

Alle organischen Säuren, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, lassen sich von der Ameisensäure ableiten, indem

---

[1]) Eine vorläufige Mitteilung hierüber in den Monatsheften der Berliner Akademie vom 4. August 1864.

man an die Stelle des einen Wasserstoffatoms in derselben einen Kohlenwasserstoff, Alkohol, Aldehyd oder eine aus diesen bestehende kompliziertere Gruppe setzt. Es zerfällt demnach eine jede Säure in die Ameisensäuregruppe COHO, für die ich den Namen Carboxyl vorschlage, und in einen Rest. Die Basicität der Säure hängt ab von der Anzahl der in derselben enthaltenen Carboxyle, eine Regel, welche schon früher von Kekulé, wenn auch in unbestimmterer Form, so ausgesprochen worden ist, daß die Basicität der Anzahl der im Radikal enthaltenen Sauerstoffatome entspricht, wenn man von den einfachen und komplizierten Anhydriden absieht.

Die Synthese einer solchen Säure ist hiernach auf drei verschiedenen Wegen möglich. Entweder fügt man irgend einer Gruppe Carboxyl hinzu, oder man vergrößert den Rest einer schon Carboxyl enthaltenden Substanz, d. h. einer Säure, oder man vereinigt endlich mehrere Säuremoleküle zu einem neuen Molekül. In die erste Klasse gehören die Synthesen durch Zuführung von Kohlensäure auf direktem Wege oder durch Vermittelung von Cyan, in die zweite die Bildung von Zimtsäure aus Benzoesäure und Chloraceten, in die dritte die Bildung von Isoleucinsäure und Desoxalsäure aus Oxaläther. Diese letztere Reaktion ist von besonderem Interesse, weil sie im Zusammenhange zu stehen scheint mit der Bildung der Pflanzensäuren im vegetabilischen Organismus; sie ist aber von verwickelter Natur, da bei der Bildung der Desoxalsäure ein Teil der Carboxyle selbst zersetzt wird, wie es ja auch bei der Zusammensetzung der Oxalsäure $(COHO)_2$ nicht anders möglich ist. Ich habe mich daher bemüht, eine ähnliche Reaktion unter möglichst einfachen Bedingungen herzustellen, und es ist mir gelungen, 3 Mol. Essigsäure so miteinander zu verbinden, daß die Carboxyle unangegriffen bleiben, daß also aus drei einbasischen ein dreibasisches Molekül gebildet wird.

Die Essigsäure ist eine Verbindung von Methyl mit Carboxyl; es muß also das Methyl als Angriffspunkt gewählt werden, wenn die andere Gruppe unverletzt bleiben soll. Und da bietet sich als einfachstes Mittel die Methode dar, welche man zur Darstellung der Alkoholradikale benutzt, nämlich die Einwirkung von Natrium auf die gebromte Substanz.

Läßt man Natrium auf Bromessigäther in der Hitze einwirken, so erhält man eine schmierige, braune Masse, die sich an der Luft unter Schwärzung zersetzt, und aus der ich auf keine Weise eine bestimmte Verbindung isolieren konnte. Eine ähnliche Beobachtung hat auch Erlenmeyer gemacht. Destilliert man aber diese Masse, und zwar am besten im Vakuum, so erhält man einen Äther, der bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann, im leeren Raume dagegen bei etwa 200° übergeht. Dieser Äther besitzt sehr viel Ähnlichkeit mit dem Aconitsäureäther und zeigt auch fast dieselbe Zusammensetzung; er ist indessen ein Gemisch der Ätherarten zweier

neuen Säuren, der Aceconitsäure und der Citracetsäure, die sich aber nicht durch Destillation trennen ließen.

Der im Vakuum rektifizierte, in Wasser unlösliche und darauf schwimmende Äther gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3707 g Substanz gaben 0,752 CO_2 und 0,2343 H_2O.

Die Formel $C_6H_3(C_2H_5)_3O_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C_{12}	55,8	55,3
H_{18}	7,0	7,0
O_6	—	—

Der Äther löst sich leicht in Barytwasser unter Ausscheidung einer geringen Menge von Kristallen. Nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure erhält man eine Flüssigkeit, die noch stark alkalisch reagiert und beim Eindampfen ein schwer lösliches Salz in Kristallen absetzt. Diese Kristalle gaben bei der Analyse nicht übereinstimmende Zahlen, es wurde daher das Silbersalz daraus dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde das Barytsalz in verdünnter Salpetersäure gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, mit Ammoniak neutralisiert und mit salpetersaurem Silber das Silbersalz gefällt, welches sich als weißer, schwerer und körniger Niederschlag abschied.

I. 0,2978 g gaben 0,188 Silber.
II. 0,3242 „ „ 0,2053 Silber.
0,3690 „ „ 0,1951 CO_2 und 0,035 H_2O.
III. 0,2440 „ „ 0,1558 Silber.
0,3604 „ „ 0,1882 CO_2 und 0,03 H_2O.

Die Formel $C_6H_3Ag_3O_6 + 2$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II	III
C_6	14,03	—	14,42	14,24
H_5	0,99	—	1,06	0,92
Ag_3	63,15	63,13	63,3	63,8
O_7	—	—	—	—

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Zusammensetzung des aconitsauren Silbers überein, und ich glaube daher, daß die Aceconitsäure mit der Aconitsäure isomer ist und nicht 2 At. Wasserstoff mehr enthält, wie ich nach den ersten analytischen Resultaten in der vorläufigen Mitteilung angegeben habe.

Die freie Aceconitsäure kristallisiert in warzenförmig vereinigten Nadeln wie die Aconitsäure, aber leichter und in ausgebildeteren Formen wie diese, und ist ebenfalls in Äther leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie, verbrennt mit Hinterlassung von wenig Kohle und gibt, im Röhrchen erwärmt, kein kristallisierendes Sublimat.

Das Barytsalz kristallisiert in kleinen, schwer löslichen Kristallen; die Lösung des Kalksalzes trübt sich beim Erwärmen wie die des citronensauren Kalkes; mit Bleizucker und salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt die Säure einen weißen Niederschlag.

Die Lösung des Äthers in Barytwasser hinterläßt beim Eindampfen nach Entfernung des auskristallisierten aceconitsauren Baryts ein gummiartiges Salz, das beim Auflösen und wiederholten Eindampfen noch kleine Mengen von aceconitsaurem Baryt liefert. Da dieses Salz aber keine Zahlen lieferte, wurde ein Teil des Baryts mit Schwefelsäure entfernt, dann die Lösung mit kohlensaurem Baryt digeriert und mit Alkohol gefällt. Das so erhaltene weiße, amorphe Pulver gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 2,4192 g gaben 0,1385 aq. = 5,7 Proz.
II. 0,3685 „ „ 0,3064 schwefelsauren Baryt.
III. 0,3991 „ „ 0,2875 CO_2 und 0,069 H_2O.

Die Formel $C_6H_3Ba_3O_6 + 2$ aq. verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
		II	III
C_6	18,23	—	19,65
H_5	1,27	—	1,92
Ba_3	52,12	48,96	—
O_7	—	—	—

Man sieht, das Salz enthielt etwas zu wenig Baryt und stimmt sonst allenfalls mit der Zusammensetzung des aceconitsauren Silbers überein. Diese Säure, die ich Citracetsäure nennen will, ist übrigens jedenfalls keine reine Substanz, da aus einer konzentrierten Lösung des Ammoniaksalzes sich beim Stehen fortwährend geringe Mengen von Kristallen abschieden; indessen habe ich bei der geringen Menge, die mir davon zu Gebote stand, und bei der großen Schwierigkeit, eine dreibasische, unkristallisierbare Säure zu reinigen, von der weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Das Bleisalz ist ein amorpher, weißer Niederschlag, der durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleizucker erhalten wurde.

0,2742 g desselben gaben 0,2449 schwefelsaures Blei.
0,255 „ gaben 0,1438 CO_2 und 0,0365 H_2O.

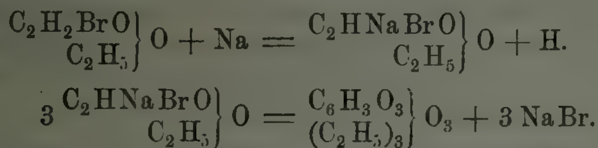
Die Formel $C_6H_3Pb_3O_6 + 2$ aq. verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C_6	14,41	15,38
H_5	1,0	1,59
Pb_3	62,1	61,01
O_7	—	—

Das Silbersalz ist ein weißer, amorpher Niederschlag, der sich sehr schnell am Lichte schwärzt und wie das Bleisalz in Wasser löslich ist.

Die Einwirkung von Natrium auf Bromessigäther liefert also zwei dreibasische Säuren, eine kristallisierte von der Zusammensetzung der Aconitsäure, und eine nicht kristallisierte, deren Zusammensetzung jedenfalls nicht viel davon abweicht. Die Entstehung derselben geht wahrscheinlich in zwei Perioden vor sich, da man aus der braunen

Masse, welche sich durch Einwirkung des Natriums bildet, den Äther nicht abscheiden kann. Zuerst tritt vermutlich das Natrium in das Acetyl unter Wasserstoffentwickelung ein, und erst beim Erhitzen bildet sich Bromnatrium, durch dessen Austritt die Gruppe $C_2H_2O_2$ entsteht, welche sich dann zu dritt aneinanderlagert:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + Na = \left.\begin{matrix}C_2HNaBrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + H.$$

$$3\left.\begin{matrix}C_2HNaBrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_6H_3O_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\,NaBr.$$

Eine solche Reaktion kann nach der von Geuther[1]) beobachteten Einwirkung von Natrium auf Essigäther nicht wundernehmen, bei welcher auch das Natrium in das Acetyl eintritt. Die Konstitution der Aceconitsäure läßt sich durch die Formel $\overset{'''}{C_3H_3}(COHO)_3$ ausdrücken; die drei Carboxyle sind unverändert aus den drei Essigsäuremolekülen herübergenommen, und es fragt sich nur, wie der dreiatomige Kohlenwasserstoff C_3H_3 beschaffen und in welcher Weise er mit den drei Carboxylen verbunden ist. Die Bildung eines solchen Kohlenwasserstoffs aus dem CH-Reste der Essigsäure, welcher zwei Wasserstoffatome entzogen sind, erinnert an die Entstehung des Acetylens aus derselben Gruppe im Chloroform bei Einwirkung von Natrium auf diesen Körper, nur daß sich diese Gruppe einmal zwei- und das anderemal dreimal aneinander lagert. Und es würde die Untersuchung dieser Reaktion in dem angeregten Sinne wohl nicht nur für die Beziehungen zwischen der Aceconit- und Aconitsäure von Interesse sein, sondern auch auf die Synthese aus den einfachsten Gliedern der Fettgruppe viel Licht verbreiten können; leider sehe ich mich aber durch die schädliche Einwirkung der Bromessigätherdämpfe auf die Augen verhindert, dieselbe weiter fortzusetzen, und muß sie in dieser unvollkommenen Form der Öffentlichkeit übergeben.

---

26. Propargyläther aus Trichlorhydrin.

(Berlin; Lieb. Ann. 138, 196 [1866].)

Der von Herrn Dr. Liebermann aus Tribromallyl durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Propargyläther kann mit gleicher Leichtigkeit aus Trichlorhydrin, welches bedeutend billiger ist, dargestellt werden. Man erhitzt zu dem Zwecke Trichlorhydrin mit 3 Tln. Kalihydrat und ziemlich viel Alkohol zuerst mit aufsteigendem Kühler einige Zeit und destilliert dann ab. Bei Überschuß von Kali erhält man weniger Äther und daneben eine stechend riechende, Silberlösung schwärzende Substanz, die höchst wahrscheinlich Acroleïn ist.

---

[1]) Jahresbericht für Chem. usw. für 1863, 323.

Der übergegangene Alkohol liefert mit salpetersaurem Silber auch ohne Ammoniakzusatz einen blendend weißen, kristallinischen Niederschlag von Silberpropargyläther, $\left.\begin{matrix} C_3AgH_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$. Diese Silberverbindung wird von Salpetersäure unter Gasentwickelung und Abscheidung von weißen, aus Cyansilber bestehenden Nadeln zerstört. Die reichliche Bildung von Blausäure bei Einwirkung von Salpetersäure auf eine ungesättigte Verbindung wie der Propargyläther ist nicht ohne Interesse, da gewisse Verbindungen unter denselben Umständen ebenfalls viel Blausäure liefern. So z. B. das Aceton, und man kann diese Reaktion wahrscheinlich so erklären, daß dieser Körper bei der Oxydation in CH_3O und die ungesättigte Gruppe C_2H_3 gespalten wird, welche letztere durch Aufnahme von N in Acetonitril, oder durch weitere Zerstörung in Blausäure verwandelt wird.

---

31. Synthese des Neurins.

(Berlin; Lieb. Ann. **140**, 306 [1866].)

Herr Dr. Liebreich hat in seiner Arbeit über das Protagon, durch Kochen desselben mit Barytwasser, eine neue Basis erhalten und mit dem Namen Neurin belegt. Derselbe hat mir die chemische Untersuchung dieses Körpers und zugleich auch die des Protagons überlassen.

Ich teile in folgendem die ersten Resultate der Untersuchung über das Neurin mit.

Das Neurin wurde nach der Liebreichschen Methode durch Kochen des alkoholischen Gehirnextraktes mit Barytwasser dargestellt. Zur Reinigung wurde die Lösung des rohen salzsauren Neurins mit Phosphorwolframsäure gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Barytwasser zersetzt und die erhaltene Flüssigkeit nach Entfernung des Baryts und Zusatz von Salzsäure zum Sirup eingedampft. Das so erhaltene salzsaure Neurin ist noch gefärbt, auch wenn man durch fraktionierte Fällung mit Phosphorwolframsäure den größten Teil der Verunreinigungen, die zuerst niedergeschlagen werden, entfernt hat. Die beste Methode zur Reinigung ist die Verwandlung in den Platinsalmiak, die auch schon von Liebreich angewendet worden ist. Durch Fällen der mit Platinchlorid versetzten Lösung des salzsauren Neurins mit Alkohol, Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen erhält man dieses Salz, wie Liebreich angegeben, als eine in Nadeln erstarrende Masse, die außerordentlich hygroskopisch ist.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von salzsaurem Neurin mit Platinchlorid, so wird nichts gefällt; beim Verdunsten im Vakuum kristallisiert dann der Platinsalmiak in großen, prismatischen Kristallen von gelber Farbe. Setzt man zu der wässerigen Lösung des Platinsalmiaks Alkohol hinzu, so wird derselbe in gelben, körnigen Kristallen

gefällt, und aus der Mutterlauge scheiden sich bei längerem Stehen noch weitere Mengen des Platinsalmiaks ab.

Der nach diesen drei Methoden aus verschiedenen Proben Neurin gewonnene Platinsalmiak wurde der Analyse unterworfen und gab Zahlen, die nicht untereinander übereinstimmen, sondern in der Mitte liegen zwischen den Formeln:

1. $NC_5H_{14}OCl, PtCl_2$.
2. $NC_5H_{12}Cl, PtCl_2$.
3. $NC_5H_{14}Cl, PtCl_2$.

Liebreich hatte die letztere Formel aufgestellt, ohne daß indessen seine Zahlen genau mit der Berechnung übereinstimmten.

Die speziellere Untersuchung des Neurins hat nun ergeben, daß dasselbe wahrscheinlich ein Gemenge ist von zwei verschiedenen Basen, deren Platinsalmiake die unter 1. und 2. angeführte Zusammensetzung besitzen. Ob auch die dritte Basis im rohen Neurin vorkommt, muß ich vorläufig dahingestellt sein lassen. Die Analyse einer Probe spricht dafür und ebenso der stets zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt; indessen kann der letztere Umstand auch von der stark hygroskopischen Eigenschaft des Platinsalmiaks herrühren.

In folgendem sind die verschiedenen Analysen mit Liebreichs Zahlen zusammengestellt.

1. 0,3342 g gaben 0,2402 CO_2 und 0,1352 H_2O.
2. 0,3507 „ „ 0,2562 CO_2 und 0,1524 H_2O.
   0,2302 „ „ 0,0750 Pt.
3. 0,2586 „ „ 0,1844 CO_2 und 0,1107 H_2O.
   0,2063 „ „ 0,0658 Pt.
4. 0,2866 „ „ 0,2091 CO_2 und 0,1250 H_2O.
   0,2740 „ „ 0,0892 Pt.
5. 0,2593 „ „ 0,1944 CO_2 und 0,1170 H_2O.
   0,1382 „ „ 0,0444 Pt.
6. 0,3830 „ „ 0,2844 CO_2 und 0,1654 H_2O.
7. 0,3056 „ „ 0,2325 CO_2 und 0,1314 H_2O.
   0,4101 „ „ 0,1266 Pt.
8. 0,2530 „ „ 0,1838 CO_2 und 0,1063 H_2O.
   0,2816 „ „ 0,0922 Pt.

Die angeführten Formeln verlangen:

	$NC_5H_{14}OCl, PtCl_2$	$NC_5H_{12}Cl, PtCl_2$	$NC_5H_{14}Cl, PtCl_2$ (Liebreich)
N	—	—	4,78
C	19,41	20,61	20,44
H	4,53	4,12	4,77
O	—	—	—
Cl	34,46	36,59	36,29
Pt	31,87	33,84	33,71

	Gefunden								
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Liebreich
C	19,59	19,92	19,54	19,9	20,44	20,25	20,74	19,80	19,7
H	4,49	4,84	4,75	4,83	5,00	4,79	4,77	4,58	5,2
Pt	—	32,7	31,9	32,6	32,12	—	30,87	32,74	33,9

Erhitzt man eine möglichst konzentrierte Lösung von salzsaurem Neurin mit dem mehrfachen Volumen konzentrierter Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden auf 120 bis 150° C, so erhält man nach dem Erkalten eine beträchtliche Menge großer, farbloser, prismatischer Kristalle. Aus heißem Wasser umkristallisiert, ergaben die letzteren folgende Zahlen:

0,4926 g Substanz gaben 0,3188 CO_2 und 0,1748 H_2O.
0,4810 „ „ „ 0,3147 $NH_4Cl, PtCl_2$.
0,2266 „ „ „ , mit Kalk geglüht, 0,0062 metallisches Silber und 0,2970 AgJ.

Die Formel $NC_5H_{13}J_2$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden
N	14	4,10	4,10
5 C	60	17,59	17,65
13 H	13	3,81	3,94
2 J	254	74,48	74,26
	341		

Die Verbindung $NC_5H_{13}J_2$ ist in kochendem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und kristallisiert beim Erkalten der heißen Lösung in schweren, glänzenden, undeutlich ausgebildeten Kristallen, die eine gewisse Ähnlichkeit mit Jodkalium besitzen. Kali fällt dieselben aus der wässerigen Lösung in weißen Flocken, welche kristallinisch werden.

Das Jod ist in dieser Verbindung in zwei verschiedenen Formen enthalten; salpetersaures Silber fällt aus der wässerigen Lösung derselben nur das eine Jod heraus, während eine jodhaltige Basis in Lösung bleibt. Bei längerem Erhitzen wird dagegen auch dieses zweite Jod gefällt.

1. 0,3453 g, mit salpetersaurem Silber aus wässeriger Lösung gefällt, gaben 0,0107 metallisches Silber und 0,2158 AgJ.
2. 0,2536 g, nach Carius mit Salpetersäure bei 140° C erhitzt, gaben 0,0034 metallisches Silber und 0,3426 AgJ.

Die Formel $NC_5H_{13}J_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
J	74,48	37,40	74,54

Frisch gefälltes Chlorsilber ersetzt ebenfalls nur das eine Jod durch Chlor, wenn man die wässerige Lösung der Verbindung in der Kälte damit digeriert. Die von dem Jodsilber abfiltrierte Flüssigkeit liefert beim Versetzen mit Platinchlorid einen gelben, schweren Niederschlag, der aus kleinen, oktaedrischen Kristallen besteht. Diese in Wasser sehr schwer lösliche Platinverbindung lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,2270 g Substanz gaben 0,1242 CO_2 und 0,0670 H_2O.
2. 0,1694 „ „ „ 0,0399 Pt.
3. 0,3553 „ „ „ 0,3710 metallisches Silber.

Die Formel $NC_5H_{13}JCl, PtCl_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	14,32	14,4
H	3,10	3,2
Pt	23,50	23,5
J, Cl	55,08	56,4[1]

Die neue Platinverbindung enthält also eine jodhaltige Basis.

Mit frisch gefälltem Silberoxyd in der Wärme digeriert, verliert die Jodverbindung beide Atome Jod und liefert eine Basis, welche mit Platinchlorid und Salzsäure eine sehr leicht lösliche Verbindung bildet und sich in allen Stücken wie das Neurin verhält. Übrigens lieferte dieser Platinsalmiak sehr konstante Zahlen, welche der Formel $N_2C_{10}H_{26}OCl_2, Pt_2Cl_4$ entsprechen.

1. 0,3820 g Substanz gaben 0,2798 CO_2 und 0,1516 H_2O.
2. 0,3216 „ „ „ 0,1056 Pt.
3. 0,2816 „ „ „ 0,0925 Pt.

$N_2C_{10}H_{26}OCl_2, Pt_2Cl_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	20,00	19,97	—	—
H	4,33	4,40	—	—
Pt	32,83	—	32,84	32,64

Die eben beschriebenen Reaktionen stimmen durchaus mit dem Verhalten einer Verbindung überein, welche A. W. Hofmann durch Behandlung von Trimethylamin mit Äthylenbromid erhalten hat. Derselbe bekam beim Behandeln einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Trimethylamin mit Äthylenbromid eine schön kristallisierende Verbindung von der Zusammensetzung $NC_5H_{13}Br_2$, eine einfache Vereinigung beider Körper. Diese Substanz entspricht der oben beschriebenen Jodverbindung des Neurins mit 2 At. Jod. Salpetersaures Silber fällt aus der wässerigen Lösung derselben nur die Hälfte des Broms. Aus der abfiltrierten Flüssigkeit erhält man ferner auf Zusatz von Platinchlorid ein in kaltem Wasser schwer lösliches, oktaedrisches Platindoppelsalz von der Formel $NC_5H_{13}BrCl, PtCl_2$, welches durchaus dem vorhin beschriebenen jodhaltigen Platinsalmiak entspricht. Bei Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd wird dem Hofmannschen Salz ebenfalls alles Brom als Bromsilber entzogen und es bildet sich eine stark alkalische Flüssigkeit, welche die Eigenschaften des Neurins besitzt.

Ich habe mich durch Wiederholung der Hofmannschen Versuche überzeugt, daß diese synthetisch erhaltenen Verbindungen mit den aus Neurin dargestellten identisch sind.

Die Bromverbindung $NC_5H_{13}Br_2$ wurde mit Silberoxyd versetzt und mit einem Überschuß von Jodwasserstoff erhitzt. Beim Erkalten

[1]) Der Fehler in der Silberbestimmung ist durch Reduktion des Chlor- und Jodsilbers — Schmelzen mit Natronkali im Porzellantiegel — entstanden.

schieden sich Kristalle ab, die mit der aus Neurin erhaltenen Verbindung $NC_5H_{13}J_2$ dem Verhalten und der Analyse nach vollständig übereinstimmen.

0,1702 g Substanz gaben 0,1100 CO_2 und 0,0615 H_2O.

Die Formel $NC_5H_{13}J_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	17,59	17,62
H	3,81	4,01

Löst man die Bromverbindung in erhitzter Jodwasserstoffsäure auf, so scheidet sich beim Erkalten eine neue Verbindung $NC_5H_{13}BrJ$ in großen Kristallen aus, die in ihrer Löslichkeit in Wasser in der Mitte stehen zwischen $NC_5H_{13}Br_2$ und $NC_5H_{13}J_2$.

0,6099 g Substanz gaben 0,4518 CO_2 und 0,2480 H_2O.

Die Formel $NC_5H_{13}BrJ$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	20,40	20,20
H	4,42	4,51

Behandelt man die Bromjodverbindung mit Chlorsilber, so wird das lockerer gebundene Jod durch Chlor ersetzt und man bekommt bei Zusatz von Platinchlorid aus der abfiltrierten Lösung einen Niederschlag, der mit dem Hofmannschen bromhaltigen Platinsalze übereinstimmt.

0,3211 g Substanz gaben 0,0846 Pt.

Die Formel $NC_5H_{13}BrCl, PtCl_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	26,54	26,34

Da das Neurin, mit Jodwasserstoff behandelt, die Verbindung $NC_5H_{13}J_2$ liefert, die nichts anderes ist als Trimethyljodäthylammoniumjodür, $N(CH_3)_3(C_2H_4J)J$, so kann diese Basis nur entweder Trimethylvinylammoniumoxydhydrat, $N(CH_3)_3(C_2H_3)HO$, oder Trimethyloxäthylammoniumoxydhydrat, $N(CH_3)_3(C_2H_4[HO])HO$, sein.

Die nicht übereinstimmenden Analysen des Platinsalmiaks machen es wahrscheinlich, daß dasselbe ein Gemenge der beiden Basen ist, welche entweder durch direkte Addition von Jodwasserstoff, oder durch Zutritt von Jodwasserstoff und Austritt von Wasser die Verbindung $NC_5H_{13}J_2$ liefern können.

Das freie Neurin zersetzt sich sehr leicht in wässeriger Lösung unter Bildung von Trimethylamin; es tritt dabei also eine Spaltung in die beiden Komponenten ein. Es ist deshalb zu untersuchen, ob nicht das Trimethylamin, welches sich im Tier- und Pflanzenreiche sowohl im Leben als auch bei der Zersetzung nach dem Tode vorfindet, seinen Ursprung dem Neurin verdankt.

Für die Konstitution des Neurins ist es noch von Interesse, daß die Gruppe Oxäthyl, welche sich in demselben vorfindet, auch einen

Bestandteil des Taurins ausmacht. Das Cholin aus der Galle und das Sinkalin aus dem weißen Senf sind wahrscheinlich mit dem Neurin identisch, und es spielt demnach diese Substanz, wie es scheint, eine wichtige und mannigfaltige Rolle in dem organischen Reiche.

Schließlich sage ich noch Herrn Dr. C. A. Knop meinen besten Dank für die Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit gewährt hat.

---

33. Über das Neurin.

(Berlin; Lieb. Ann. **142**, 322 [1867].)

In der ersten Mitteilung über das Neurin (Lieb. Ann. **140**, 306) sind zahlreiche Analysen des Platindoppelsalzes aufgeführt, die nicht untereinander stimmen. Der Grund hiervon ist nicht, wie es erst den Anschein hatte, in einer wechselnden Zusammensetzung des Neurins, sondern in der Natur des Platinsalzes zu suchen, da das Golddoppelsalz sehr gut stimmende Zahlen geliefert hat.

Setzt man Goldchlorid zu einer nicht zu verdünnten salzsauren Lösung von Neurin, so fällt, wie Liebreich schon beobachtet hat, ein gelber, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht und mit gelber Farbe löslich ist und aus letzterem beim Abkühlen in schönen, glänzenden, gelben Nadeln kristallisiert. Beim langsamen Verdunsten scheidet sich die Verbindung in langen, deutlich ausgebildeten Prismen ab. Beim Erhitzen schmelzen die Kristalle zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt.

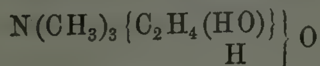
Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,3692 g Substanz gaben 0,1802 CO_2 und 0,1089 H_2O.
II. 0,2436 „ „ „ beim Glühen 0,1078 Au.

Die Formel $NC_5H_{14}OCl, AuCl_3$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	13,55	13,46
H	3,16	3,27
Au	44,43	44,25

Hiernach hat also das Neurin die Zusammensetzung:



$$\left.\begin{matrix} N(CH_3)_3\{C_2H_4(HO)\} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

und ist: Trimethyloxäthylammoniumoxydhydrat. Das salzsaure Neurin hat die Zusammensetzung $N(CH_3)_3[C_2H_4(HO)]$. Cl und ebenso das jodwasserstoffsaure. Läßt man aber Jodwasserstoff bei höherer Temperatur und im Überschuß auf Neurin einwirken, so wird Wasser eliminiert und man erhält das Jodid $N(CH_3)_3(C_2H_4J)J$, welches schon in der ersten Mitteilung beschrieben worden. Dieses Jodid entspricht dem Hofmannschen Bromid aus Trimethylamin und Äthylenbromid; es

gibt wie dieses beim Erhitzen mit überschüssigem Silberoxyd nicht Trimethyloxäthyl-, sondern Trimethylvinylammoniumoxydhydrat.

Die durch Erhitzen mit Silberoxyd aus dem Jodid dargestellte Base verhält sich gegen Goldchlorid genau wie Neurin und gibt einen gelben Niederschlag, der aus heißem Wasser in glänzenden Nadeln kristallisiert und dem Ansehen nach mit der Neurinverbindung vollständig übereinstimmt.

Die Analyse ergab aber folgende Zahlen:

I. 0,2590 g Substanz gaben 0,1348 CO_2 und 0,0704 H_2O.
II. 0,2420 „ „ „ 0,1264 CO_2 und 0,0652 H_2O.
III. 0,3194 „ „ „ beim Glühen 0,1493 Au.
IV. 0,2575 „ „ „ 0,1192 Au.

Die Formel $NC_5H_{12}Cl, AuCl_3$ verlangt:

	Berechnet	I	II	III	IV
C	14,13	14,17	14,2	—	—
H	2,8	3,0	3,0	—	—
Au	46,3	—	—	46,7	46,3

Die Basis ist also verschieden vom Neurin und ist die Vinylverbindung. Die a. a. O. S. 311[1]) mitgeteilte Analyse des Platinsalzes derselben, welche zur Formel $N_2C_{10}H_{26}OCl_2, Pt_2Cl_4$ führt, zeigt, daß dies Salz 1 At. Kristallwasser enthält und folgendermaßen zusammengesetzt ist:

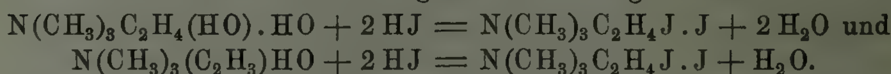


$$2\,N(CH_3)_3(C_2H_3)Cl, PtCl_2 + H_2O.$$

Vermutlich rühren die nicht übereinstimmenden Resultate bei der Analyse des Neurinplatinsalzes auch von einem wechselnden Wassergehalt her, welcher bei der zum Trocknen angewendeten Temperatur nicht entfernt werden konnte.

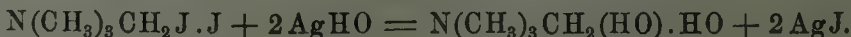
Gegen Jodwasserstoff verhalten sich die beiden Basen nicht ganz gleich, indem die Oxäthylbase sehr viel leichter die Verbindung $NC_5H_{13}J_2$ liefert wie die Vinylbase. Es ist dies auch erklärlich, da Jodwasserstoff leichter Alkohol in Jodäthyl verwandelt als Äthylen.

Die Reaktion findet nach folgenden Gleichungen statt:



$$N(CH_3)_3C_2H_4(HO).HO + 2\,HJ = N(CH_3)_3C_2H_4J.J + 2\,H_2O \text{ und}$$
$$N(CH_3)_3(C_2H_3)HO + 2\,HJ = N(CH_3)_3C_2H_4J.J + H_2O.$$

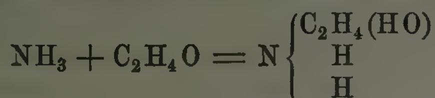
Aus dem Mitgeteilten ergibt sich, daß man aus dem Neurin die von Hofmann synthetisch dargestellte Vinylverbindung darstellen kann, daß es aber umgekehrt nicht gelingt, aus der letzteren das Neurin zu erhalten, da Silberoxyd nicht die Gruppe HO an die Stelle von J einführt, sondern HJ entzieht. Ich habe nicht versucht, ob andere Metalloxyde, z. B. Barythydrat, die Jodverbindung in Neurin verwandeln; es ist dies aber leicht möglich, da bei der niederen homologen Verbindung, die Hofmann durch Einwirkung von Trimethylamin auf Jodmethylen erhalten hat, die Reaktion auch mit Silberoxyd in diesem Sinne verläuft und das niedere Homologe des Neurins das Trimethyloxymethylammoniumoxydhydrat liefert:



$$N(CH_3)_3CH_2J.J + 2\,AgHO = N(CH_3)_3CH_2(HO).HO + 2\,AgJ.$$

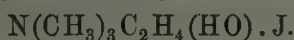
[1]) Bd. II, S. 1123 dieser Sammlung.

Man könnte das Neurin übrigens auch auf einem anderen Wege erhalten. Die eine von den Basen, die Würtz durch Einwirkung von Ammoniak auf Äthylenoxyd erhalten, ist nichts anderes als Oxäthylamin:



$$NH_3 + C_2H_4O = N\begin{cases} C_2H_4(HO) \\ H \\ H \end{cases}$$

und liefert wahrscheinlich bei der Behandlung mit Jodmethyl das Trimethyloxäthylammoniumjodür, d. h. jodwasserstoffsaures Neurin:



$$N(CH_3)_3C_2H_4(HO).J.$$

Um endlich einen jeden Zweifel zu heben, ob das in der Goldverbindung des Neurins gefundene Wasser mit dem Kohlenstoff in Verbindung ist oder nur die Rolle von Kristallwasser spielt, wurde noch die Einwirkung von Acetylchlorür auf Neurin untersucht.

Reibt man ganz trockenes salzsaures Neurin mit Chloracetyl zusammen, so verwandelt es sich in eine sirupartige Masse. Diese wurde nach dem Verjagen des überschüssigen Chloracetyls in Wasser gelöst und mit Goldchlorid daraus gefällt. Der gebildete Niederschlag ist von hellerer Farbe wie der aus Neurin erhaltene und löst sich viel schwerer in kaltem und heißem Wasser. Aus letzterem scheidet sich die neue Goldverbindung in Körnern oder warzenförmig vereinigten Prismen ab. Beim Erhitzen schmilzt dieselbe zu einer braunen Flüssigkeit.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2583 g Substanz gaben 0,1613 CO_2 und 0,0798 H_2O.
II. 0,3766 „ „ „ 0,2393 CO_2 und 0,1190 H_2O.
III. 0,3687 „ „ „ 0,2322 CO_2 und 0,1133 H_2O.
IV. 0,2680 „ „ „ 0,3047 AgCl und 0,0115 Ag, entsprechend: 0,0791 Cl.
V. 0,3148 „ „ „ 0,3410 AgCl und 0,0260 Ag, entsprechend: 0,0927 Cl.
VI. 0,3200 „ „ hinterließen beim Glühen 0,1313 Au.

Die Analysen I und II sind von kristallisierter, die übrigen von gefällter Substanz.

Die Formel $N(CH_3)_3(C_2H_4.O.C_2H_3O)Cl, AuCl_3$ verlangt:

	Berechnet	I	II	III	IV	V	VI
C	17,33	17,03	17,2	17,18	—	—	—
H	3,3	3,4	3,4	3,4	—	—	—
Cl	29,3	—	—	—	29,5	29,4	—
Au	40,58	—	—	—	—	—	40,1

Die Goldverbindung entspricht also einem Neurin, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Acetyl vertreten ist: $N(CH_3)_3(C_2H_4.O.C_2H_3O)HO$, und damit ist der Beweis geliefert, daß das Neurin die Gruppe Oxäthyl $C_2H_4(HO)$ enthält. Platinchlorid gibt mit dem salzsauren Acetylneurin eine leichter kristallisierende und schwerer lösliche Verbindung wie mit dem salzsauren Neurin, die aber aus Mangel an Material nicht weiter untersucht wurde.

34. Mit Oscar Liebreich: Das Protagon ein Glycosid.

(Berlin; Virchows Arch. f. path. Anat. **39**, 183 [1867].)

Bei der Fortsetzung der Untersuchung über das Protagon hat sich ergeben, daß dieser Körper ein Glycosid ist, da er bei der Spaltung reichliche Mengen eines Zuckers liefert, der alle Eigenschaften des Traubenzuckers besitzt. Zugleich wird bei der angewendeten Spaltungsmethode Glycerin und Phosphorsäure abgeschieden und es bleibt ein Körper zurück, der in nadelförmigen mikroskopischen Kristallen kristallisiert, mit Wasser froschlaichartig aufquillt und die fettartigen Bestandteile des Protagons in Verbindung mit Neurin enthält. Es fragt sich, ob bei physiologischen und pathologischen Vorgängen im Organismus der Zucker ebenso vom Protagon abgespalten werden kann wie auf chemischem Wege. Über diesen Punkt, sowie über die chemische Konstitution des Protagons werden wir demnächst Näheres mitteilen.

---

237. Mit Victor Villiger: Über das β-Lacton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure.

(München; Ber. **30**, 1954 [1897].)

Bekanntlich haben Perkin[1]), sowie Fittig und Binder[2]) gefunden, daß β-Bromphenylpropionsäure und deren Derivate bei der Behandlung mit Soda glatt in Styrol und Kohlensäure zerfallen. Man glaubte daher, daß β-Lactone nicht existenzfähig seien, bis Einhorn[3]) 4 Jahre später das β-Lacton der o-Nitrophenyl-β-milchsäure entdeckte. Die Beständigkeit des β-Lactons in diesem Falle wurde anfangs der Gegenwart der Nitrogruppe zugeschrieben, was um so plausibler war, als auch bei anderen Nitrokörpern von Einhorn und seinen Mitarbeitern β-Lactone aufgefunden wurden. Einhorn und Lehnkering[4]) zeigten dann, daß auch die Chinolyl-β-oxypropionsäure ein β-Lacton liefert, und schließlich fanden Einhorn und Eichengrün[5]) ein β-Lacton des Anhydroecgonindibromides auf. Hieraus geht hervor, daß die Bildung von β-Lactonen sowohl bei Benzolabkömmlingen als auch bei gesättigten cyklischen Ringen möglich ist; es fehlte nur noch der Nachweis, daß auch Derivate gesättigter und offener Kohlenstoffketten β-Lactone bilden können. Diese Lücke haben wir durch Darstellung eines β-Lactons der von der as-Dimethylbernsteinsäure abgeleiteten Äpfelsäure ausgefüllt.

Die Darstellung des Lactons geschah durch Behandlung der Bromdimethylbernsteinsäure mit Silberoxyd.

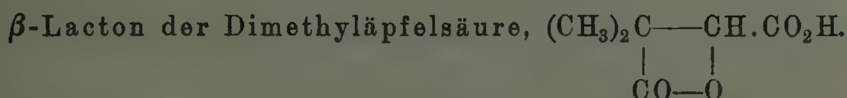
---

[1]) Lieb. Ann. **195**, 135. — [2]) Ber. **11**, 515. — [3]) Ber. **16**, 2209. — [4]) Lieb. Ann. **246**, 160. Daselbst auch Literaturangaben. — [5]) Ber. **23**, 2876.

Monobrom-as-dimethylbernsteinsäure.

20 g Dimethylbernsteinsäure, 29 g Dreifachbromphosphor und 54 g Brom wurden nach der Volhardschen Methode 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Trägt man dann das Produkt in wenig kaltes Wasser ein, so scheiden sich Kristalle der gebromten Säure ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden. Die Reindarstellung dieser Säure gelang nicht, da derselben immer eine gewisse Menge einer höher bromierten Säure anhaftete. Die Säure, welche in Wasser zu leicht löslich ist, um daraus umkristallisiert zu werden, kann aus Salzsäure leicht in Kristallen erhalten werden. Diese zeigten aber auch nach sorgfältiger Entfernung der Salzsäure einen zu hohen Halogengehalt. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 167°. Aus Benzol erhält man Kristalle, welche bei 136° schmelzen und offenbar eine Benzolverbindung sind, da der Halogengehalt auch nach längerem Verweilen im Vakuum viel zu niedrig gefunden wurde.

Da die gebromte Säure andererseits beim Kochen mit Barytwasser Dimethyläpfelsäure und beim Behandeln mit Silberoxyd das Lacton derselben in guter Ausbeute gab, wurde darauf verzichtet, sie vollständig zu reinigen.



β-Lacton der Dimethyläpfelsäure, $(CH_3)_2C$——$CH.CO_2H$, CO—O.

Die bei der Bromierung der Dimethylbernsteinsäure erhaltene Kristallmasse wurde mit 10 Tln. kaltem Wasser behandelt, wobei eine geringe Menge einer wahrscheinlich höher bromierten Säure ungelöst blieb. Das Filtrat wurde unter Eiskühlung portionenweise mit frisch gefälltem Silberoxyd versetzt, bis die Lösung neutral reagierte. Die Einwirkung ist eine momentane, und die Flüssigkeit wird bromfrei, sowie der Neutralisationspunkt erreicht wird. Die Flüssigkeit wird darauf mit so viel Salzsäure versetzt, daß noch etwas Silber gelöst bleibt, vom Brom- und Chlorsilber abfiltriert, mit Ammonsulfat gesättigt und schließlich mit Äther extrahiert. Als die nach dem Verjagen des größten Teiles des Äthers zurückbleibende Flüssigkeit in eine Schale gegossen wurde, schieden sich allmählich große Kristalle aus, die durch Aufbringen auf einen Tonteller von anhaftender Mutterlauge befreit wurden. Zur vollständigen Reinigung wurde die Substanz mit Äther aufgenommen, Benzol bis zur beginnenden Trübung zugesetzt und stehen gelassen, wobei sie sich in großen, dicken Tafeln von rhombischen Umrissen abschied. Die Analyse der Substanz gab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung der Dimethyläpfelsäure führen. Da es sich aber zeigte, daß sie im Vakuum an Gewicht verlor, wurde sie vor der Analyse bei 45° im Vakuum getrocknet, verlor dabei ohne zu schmelzen 1 Mol. Wasser und gab nun für das Lacton stimmende Zahlen. Der Umstand, daß

eine Lactonsäure Kristallwasser enthält, ist nichts auffallendes, da dies bei der Terpenylsäure, bei den beiden Lactonen der Oxycamphoronsäure und auch bei anderen, ähnlich konstituierten Verbindungen der Fall ist. Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen, die zu der Formel $C_6H_8O_4 + H_2O$ stimmen.

Analyse: Ber. Prozente: C 44,44, H 6,17.
Gef. „ „ 44,57, „ 6,25.

Die bei 45° getrocknete Substanz zeigte die Zusammensetzung $C_6H_8O_4$:

Analyse: Ber. Prozente: C 50,00, H 5,56.
Gef. „ „ 49,53, 49,70, „ 5,87, 5,79.

Auffallend ist, daß die getrocknete Substanz mit großer Schnelligkeit an der Luft das Kristallwasser wieder aufnimmt; die gepulverte Substanz nahm in 3 Tagen 10,7 Proz. Wasser auf, berechnet 12,5 Proz.

Die Titration der getrockneten Substanz ergab, daß die Säure in der Kälte einbasisch, in der Wärme zweibasisch ist. Es zeigte sich dabei keine Spur von der Unbeständigkeit des Neutralisationspunktes, welche bei der Titration der γ-Lactonsäuren so lästig wird. Es ist dies eine natürliche Folge von dem Umstande, daß die β-Lactonsäure aus der Äpfelsäure nicht zurückgebildet wird.

0,1782 g brauchten zur Neutralisation in der Kälte 12,30 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, bei 100° dagegen 24,90 ccm. Berechnet ist 12,38 und 24,75 ccm.

Molekulargewichtsbestimmung.

Herr W. Nagel, welcher die Güte gehabt hat, die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode auszuführen, teilt uns darüber folgendes mit:

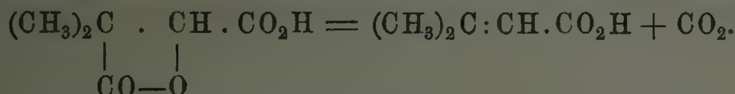
„Angewandt: 0,8085 g getrocknete Substanz. Äther 30,7 g. Siedepunktserhöhung: 0,365°. Konstante für Äther: 21. Daraus leitet sich das Molekulargewicht 151 ab, ber. 144."

Die Substanz ist demnach wirklich das β-Lacton und nicht ein Lactid.

Das wasserhaltige Lacton schmilzt bei 54 bis 55°, das getrocknete bei 45 bis 47°, also niedriger, was auffallend ist, da bei der Terpenylsäure das Umgekehrte der Fall ist. In Wasser ist das Lacton sehr leicht löslich, in Äther und Essigester zerfließlich, sehr schwer löslich in Benzol und Ligroin. Eine mit Natronlauge in der Kälte neutralisierte Lösung gab nur mit Bleiessig einen Niederschlag, mit Silbernitrat beim starken Eindampfen einen in Wasser leicht löslichen, pulverigen Niederschlag, mit Kupfer-, Zink-, Cadmiumsalzen und mit Bleinitrat keinen Niederschlag.

Sehr bemerkenswert ist, daß die von Einhorn bei allen β-Lactonen beobachtete leichte Abspaltung von Kohlensäure beim Erhitzen oder Kochen mit Wasser bei diesem Lacton nicht stattfindet. Dasselbe sollte

infolge von Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen Dimethacrylsäure geben, wenn es sich den aromatischen Lactonen analog verhielte:

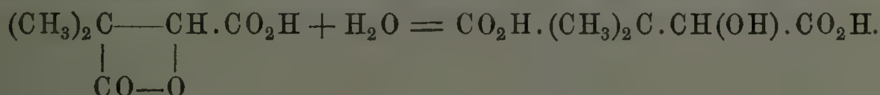


$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle CO-O}{\underset{|\quad\;\;|}{C\;.\;CH}}.CO_2H = (CH_3)_2C:CH.CO_2H + CO_2.$$

Erhitzt man es aber bei gewöhnlichem Druck, so geht das Kristallwasser fort, und dann destilliert bei 250 bis 260° eine dickliche Flüssigkeit, während nur ein geringer Rückstand bleibt. Das Destillat enthielt eine geringe Menge von flüchtigen Säuren, nach deren Verjagung der Sirup allmählich zu einer Kristallmasse erstarrte, die nicht näher untersucht wurde. Es hatte also nur eine minimale Abspaltung von Kohlensäure stattgefunden.

Überführung des Lactons in die Dimethyläpfelsäure.

Durch Eindampfen der wässerigen Lösung wird das Lacton nicht verändert, dagegen geht es beim Erwärmen mit Alkalien momentan, beim Eindampfen mit Salzsäure langsam in die Äpfelsäure über:



$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle CO-O}{\underset{|\quad\;\;|}{C-\!\!-CH}}.CO_2H + H_2O = CO_2H.(CH_3)_2C.CH(OH).CO_2H.$$

Eine Rückbildung des Lactons aus der Säure gelang nicht.

Dimethyläpfelsäure.

Diese Säure ist kürzlich von Conrad[1]) aus dem Dimethylacetessigester dargestellt worden. Aus der Bromdimethylbernsteinsäure erhält man sie am einfachsten durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser. Es bildet sich dabei etwas Baryumcarbonat, wir können aber nicht angeben, ob diese Reaktion der reinen Monobromsäure zukommt, da die von uns angewandte Säure höher bromierte Produkte enthielt. Da die Säure auf Zusatz von Ammonsulfat aus der wässerigen Lösung durch Äther mit Leichtigkeit extrahiert werden kann, bietet ihre Darstellung keine Schwierigkeit. Ebenso ist es ein Leichtes, sie aus dem Lacton zu gewinnen.

Durch Umkristallisieren aus Essigester erhält man die Säure rein. Sie bildet dann zu Krusten vereinigte Prismen vom Schmelzpunkt 129 bis 131° (Conrad 129°). Die Analyse gab auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Prozente: C 44,44, H 6,17.
Gef. „ „ 44,43, „ 6,12.

Die Titration stimmte auf eine zweibasische Säure: 0,1517 g brauchten in der Kälte 18,8 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge; für eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ berechnen sich 18,73 ccm. Die Säure

[1]) Ber. 30, 860.

ist in Wasser leicht löslich, ziemlich leicht in Äther und Essigester, sehr schwer in Benzol und Chloroform. Das Silbersalz ist in heißem Wasser etwas löslich und kristallisiert daraus in Nädelchen; Conrad beschreibt es als einen amorphen Niederschlag.

Beim Erhitzen der Säure auf 200° tritt Gasentwickelung ein, die erst nach längerer Zeit aufhört (6 Stunden). Es geht dabei Wasser weg, und es hinterbleibt ein Harz. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht ein dicker Sirup, der sich beim Eindampfen mit Wasser in eine kristallinische Substanz vom Schmelzpunkt 140° verwandelt. Diese ist Acetyldimethyläpfelsäure, da sie sich beim Kochen mit Alkalien in Essigsäure und Dimethyläpfelsäure spalten ließ, welche durch den Schmelzpunkt 130° und das in Nadeln kristallisierende Silbersalz identifiziert wurde. Auch nach dem Verfahren von Biedermann — Erhitzen mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid — gelang die Überführung in das Lacton nicht. Es wurde ein dickes Öl erhalten, das Kristalle ausschied, welche aber über 100° schmolzen und daher nicht das Lacton sein konnten.

---

238. Mit Victor Villiger: Über cis- und trans-Isomerie bei Lactonen.

(München; Ber. 30, 1958 [1897].)

Kachler und Spitzer[1]) haben bei der Bromierung der Camphoronsäure zwei isomere Lactonsäuren der Oxycamphoronsäure erhalten, welche mit einem Molekül Kristallwasser kristallisieren und daher von ihnen unter Vorbehalt als α- und β-Oxycamphoronsäuren beschrieben worden sind. Sie geben ferner an, daß die α-Säure zwei, die β-Säure dagegen beim Kochen mit Barytwasser drei Äquivalente Baryum aufnehme. Da die Camphoronsäure nach der Formel von Bredt eine Trimethyltricarballylsäure ist, welche nur ein einziges Oxyderivat liefern kann, sollte die Differenz zwischen beiden Säuren nur auf einer geometrischen Isomerie beruhen können. Wir haben daher die α-Säure einer Titration unterworfen und dabei gefunden, daß in der Kälte genau 2 Mol. Kali zur Neutralisation erforderlich sind, während beim Kochen etwas mehr Kali, wenn auch lange nicht ein ganzes Molekül aufgenommen wird. Die Erscheinungen bei der Titration sind ganz dieselben, wie bei ähnlichen mehrbasischen Lactonsäuren, das heißt der Neutralisationspunkt ist nicht mehr genau erkennbar, wenn mehr Kali zugesetzt wird, als der Sättigung der freien Carboxylgruppen entspricht, was wohl der Rückbildung des Lactonringes unter Abspaltung von Alkali zuzuschreiben ist.

---

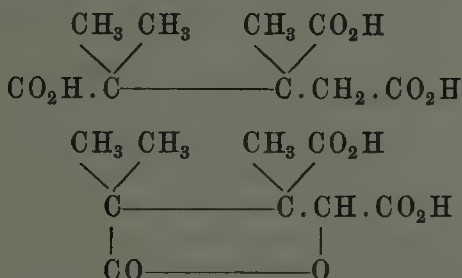
[1]) Monatsh. f. Chem. 9, 708.

Die Titration wurde in folgender Weise ausgeführt:

0,2420 g der lufttrockenen, bei 207 bis 208° schmelzenden Substanz brauchten bei der Titration unter Eiskühlung 20,75 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, nach halbstündigem Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge auf dem Wasserbade und Zurücktitrieren mit Salzsäure unter Eiskühlung 22,35 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge. Es wurde hierbei so lange Salzsäure hinzugesetzt, bis die sich immer wieder rot färbende Flüssigkeit dauernd farblos blieb. Für eine Säure von der Formel $C_9H_{14}O_7$ ergeben sich demnach folgende Zahlen:

	zweibasisch	dreibasisch
Berechnet	20,68	31,03
Gefunden	20,75	22,35

Die Formel der Camphoronsäure von Bredt, sowie die der zugehörigen Lactonsäure ist nun folgende:



Die Isomerie der beiden Lactonsäuren kann daher auf einer cis-trans-Isomerie beruhen, indem die beiden freien Carboxylgruppen einmal auf einer Seite des Lactonringes, das andere Mal auf beiden Seiten desselben zu stehen kommen.

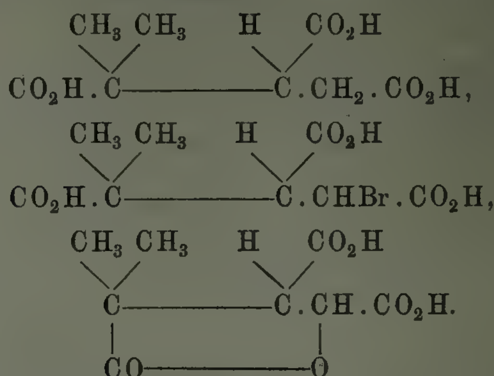
Da wir bei der Bromierung der Isocamphoronsäure und der Dimethyltricarballylsäure ähnliche Verhältnisse beobachteten, haben wir die von der letzteren abgeleitete Lactonsäure einem eingehenderen Studium unterworfen und dabei festgestellt, daß die beiden isomeren Lactonsäuren der Oxydimethyltricarballylsäure ein Verhalten zeigen, welches ganz mit dem der bekannten, durch cis-trans-Isomerie miteinander verknüpften Substanzen übereinstimmt.

Lactonsäuren der Oxydimethyltricarballylsäure.

Die Camphoronsäure enthält nur ein durch Brom ersetzbares α-Wasserstoffatom, die Dimethyltricarballylsäure dagegen zwei, so daß man im Zweifel bleiben kann, welches von den beiden durch Brom ersetzt wird.

Da indessen die Lactonsäure der Dimethyltricarballylsäure beim Schmelzen mit Kali unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure gibt, wird es wahrscheinlich, daß das Brom bei der Dimethyltricarballylsäure an

dieselbe Stelle tritt wie bei der Trimethyltricarballylsäure (Camphoronsäure), wie folgende Formeln zeigen:



Die beiden Carboxyle nehmen in dem Lactonring dieselbe Stellung ein wie in der Hexahydrophtalsäure. Der Unterschied, daß die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome in ersterer Substanz ungleich, in letzterer gleich sind, kommt erst dann in Betracht, wenn es sich um die Spaltung dieser inaktiven Substanzen in aktive handeln würde.

Ein wesentlicher Punkt ist noch die Frage, ob die beiden isomeren Lactonsäuren bei der Spaltung des Lactonringes auch entsprechende isomere Oxysäuren liefern. Dies wird durch die Beobachtung bejaht, da jede Lactonsäure bei der Überführung in das dreibasische Barytsalz wieder die ursprüngliche Lactonsäure zurückgibt.

Versuche zur Spaltung dieser optisch inaktiven Substanzen in aktive sind nicht angestellt worden.

cis-Lactonsäure der Oxydimethyltricarballylsäure.

Diese Säure bildet sich als Hauptprodukt bei der Zersetzung der gebromten Dimethyltricarballylsäure durch siedendes Wasser und ist schon beschrieben worden[1]). Daselbst ist auch die Analyse der Säure und des Calciumsalzes mitgeteilt.

Sie schmilzt bei 207° und kristallisiert aus Wasser in großen, flächenreichen Kristallen. Die mit Ammon neutralisierte Säure gibt mit Silbernitrat schwer lösliche Nadeln, mit Chlorcalcium und Chlorbaryum rhombische oder sechsseitige Blätter. Beim Kochen mit Barythydrat entsteht ein schwer lösliches Pulver, welches wohl jedenfalls das tertiäre Baryumsalz ist. Aus letzterem wird die ursprüngliche Säure mit allen ihren Eigenschaften wiedergewonnen.

trans-Lactonsäure der Oxydimethyltricarballylsäure.

Diese Lactonsäure bildet sich als Hauptprodukt bei der Oxydation der Dioxyisocamphoronsäure mit Chromsäure, welche durch Behandlung der zweifach gebromten Isocamphoronsäure mit kochendem Barytwasser

---

[1]) Ber. 29, 2794.

erhalten wurde und später beschrieben werden soll. Da diese Säure höher schmilzt und schwerer löslich ist als die isomere, soll sie als trans-Form bezeichnet werden. Die Darstellung eines Anhydrides der zweibasischen Lactonsäure, welche ähnlich wie bei der Hexahydrophtalsäure zur Unterscheidung der cis- von der trans-Form hätte dienen können, gelang nicht.

Die trans-Säure ist in Wasser etwas schwerer löslich als die cis-Säure und kristallisiert gewöhnlich in kleinen, kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 211 bis 212°. Die Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln ist ziemlich gleich mit der der cis-Säure. Die Analyse stimmte zu der Formel $C_8H_{10}O_6$.

Analyse: Ber. Proz.: C 47,52, H 4,95.
Gef. „ „ 47,15, 47,56, „ 5,04, 5,22.

Die Titration ergab dasselbe Resultat wie bei der cis-Säure, indem der Punkt der Neutralisation der Lactonsäure auch bei Eiskühlung nicht scharf zu erkennen ist, und andererseits das Trikaliumsalz zum Teil wieder in das Dikaliumsalz der Lactonsäure übergeht. 0,1403 g Substanz brauchten zur Neutralisation in der Kälte 13,95 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, in der Wärme beim Zurücktitrieren 17,45 ccm; berechnet für die zweibasische Säure 13,98 ccm, für die dreibasische 20,84 ccm.

Die mit Ammoniak neutralisierte Säure gibt mit Silbernitrat beim Einkochen in heißem Wasser leicht lösliche erstarrte Tropfen, mit Chlorcalcium und Chlorbaryum keine Ausscheidung. Die Säure gibt auch mit den Carbonaten dieser letzteren Metalle keine Ausscheidung, wohl aber beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser ein schwer lösliches Pulver, welches offenbar das Tribaryumsalz ist, und aus dem die ursprüngliche Säure regeneriert werden kann. Daß diese in ihren Salzen so gänzlich verschiedene Lactonsäure doch nur ein geometrisch Isomeres der zuerst beschriebenen Säure ist, geht daraus hervor, daß sie, ebenso wie diese, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff quantitativ Dimethyltricarballylsäure liefert und sich mit Leichtigkeit in die andere Form überführen läßt.

Überführung der einen Form in die andere.

Erhitzt man 1 g von der cis-Form längere Zeit, z. B. 15 Stunden, mit konzentrierter Salzsäure auf 150°, so wird sie zum größten Teil — etwa $^9/_{10}$ — in die trans-Form übergeführt, welche nach dem Abkühlen größtenteils auskristallisiert. Die Kristalle wurden abgesaugt und durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Es waren kleine glänzende Prismen, die bei 211 bis 212° schmolzen und in der Löslichkeit und in den Eigenschaften der Salze mit der trans-Form übereinstimmten. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_6$.

Analyse: Ber. Proz.: C 47,52, H 4,95.
Gef. „ „ 47,36, „ 5,01.

Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und bildete dann eine Kristallmasse, welche durch Behandlung mit Calciumcarbonat nach dem Eindampfen noch 0,15 g des Salzes der cis-Säure lieferte.

Umgekehrt wird bei der gleichen Behandlung der trans-Form ein kleiner Teil in die cis-Form übergeführt, so daß das Produkt der Reaktion immer ein Gemenge von viel trans- mit wenig cis-Säure ist, entsprechend dem bekannten Verhalten der cis- und trans-Formen.

---

239. Über den Doppelaldehyd der Korksäure.

(München; Ber. 30, 1962 [1897].)

Die Leichtigkeit, mit der die α-Oxypinsäure von Bleisuperoxyd in eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Aldehydsäure verwandelt wird, machte es wahrscheinlich, daß diese Reaktion allgemeiner Anwendung fähig sei. Wenn dies sich nun auch nicht in vollem Umfang bestätigt hat, da z. B. die α-Oxy-as-dimethylbernsteinsäure von diesem Reagens kaum angegriffen wird, so gibt es doch zahlreiche Substanzen, bei denen die Reaktion glatt verläuft. Zu diesen gehört auch die αα-Dioxysebacinsäure.

Dioxysebacinsäure.

Diese Säure ist zuerst von Claus und Steinkauler[1]) durch Bromieren der Sebacinsäure und darauf folgende Behandlung mit Silberoxyd dargestellt worden. Auwers und Bernhardi[2]) bromierten die Sebacinsäure bei Gegenwart von Phosphor und reinigten die Dibromsäure durch fraktionierte Fällung der Lösung in Soda mit Schwefelsäure.

Die nach Auwers und Bernhardi gereinigte Dibromsäure wurde zur Darstellung der Dioxysäure mit einem Überschuß von Barytwasser 3 Stunden lang gekocht und das ausgeschiedene sandige Barytsalz abgesaugt und heiß gewaschen. 40 g Dibromsäure lieferten so 71 g dioxysebacinsaures Baryum, welches direkt verwendet wurde.

Doppelaldehyd der Korksäure (Octandial).

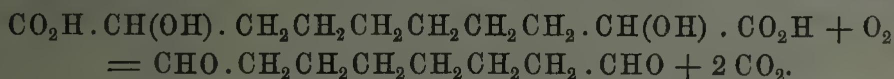
Bei der Oxydation einer Oxysäure mit Bleisuperoxyd bildet sich, im Verhältnis wie Bleioxyd entsteht, ein Bleisalz der Säure, welches nicht mehr von Bleisuperoxyd angegriffen wird. Man muß daher eine andere stärkere Säure zur Verhinderung der Bildung eines Bleisalzes hinzusetzen, wozu sich Phosphorsäure besonders eignet.

60 g dioxysebacinsaures Baryum wurden mit 98 g Bleisuperoxyd ($2^1/_2$ Mol.) und der zur Bindung des Bleies und Baryums nötigen Menge 25 proz. Phosphorsäure gemischt und Wasserdampf hindurchgeleitet.

---

[1]) Ber. 20, 2888. — [2]) Ber. 24, 2232.

Es findet eine starke Kohlensäureentwickelung statt, und das übergehende Wasser, welches deutlich nach Önanthol riecht, gibt mit salzsaurem Hydroxylamin sofort eine Ausscheidung von schwer löslichen Kristallen. Als letztere Erscheinung nicht mehr bemerkt werden konnte, wurde das Destillat mit Ammonsulfat gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers, dessen Dampf etwas Substanz mit sich führt, hinterblieb ein farbloses Öl, das sich als Doppelaldehyd der Korksäure herausstellte und nach folgender Gleichung entstanden war:



$$CO_2H.CH(OH).CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2.CH(OH).CO_2H + O_2$$
$$= CHO.CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2.CHO + 2\,CO_2.$$

Diese in Wasser sehr leicht lösliche Substanz ist in wässeriger Lösung sehr beständig, polymerisiert sich aber in reinem Zustande sehr schnell.

Als das Öl im Vakuum bei 30 mm Druck destilliert wurde, ging $^5/_6$ der Menge bei 140 bis 145° als ein farbloses Öl über, während eine sirupartige Masse zurückblieb. Das Destillat erstarrte schon nach einer halben Stunde zu einer kautschukartigen Masse, die allmählich steinhart wurde und die Zusammensetzung des Doppelaldehydes $C_8H_{14}O_2$ zeigte:

Analyse: Ber. Proz.: C 67,61, H 9,86.
Gef. „ „ 67,37, „ 9,88.

Beim Erhitzen des polymerisierten Aldehydes unter gewöhnlichem Druck destillierte $^2/_3$ der Menge bei 230 bis 240° als ein Öl über, welches sich größtenteils in Wasser löste und alle Eigenschaften des Aldehydes zeigte. Man kann daher wohl sagen, daß der Aldehyd unter teilweiser Zersetzung bei 230 bis 240° siedet, wenn man dabei berücksichtigt, daß der Siedepunkt durch eine geringe Menge von Wasser, welches durch nebenherlaufende Kondensationsvorgänge gebildet wird, wahrscheinlich etwas herabgedrückt wird.

Die wässerige Lösung des Aldehydes riecht genau wie Önanthol und zeigt alle Aldehydreaktionen. Sie reagiert sofort mit Phenylhydrazin, salzsaurem Hydroxylamin und Semicarbazid, reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung, gibt eine kristallinische Verbindung mit Natriumbisulfit und wird von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda momentan oxydiert.

Hydroxylaminverbindung.

Beim Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin zur wässerigen Lösung entsteht ein kristallinischer Niederschlag, der durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt wurde. Die so erhaltene Verbindung stellt ein aus verwachsenen Prismen bestehendes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 150 bis 155° dar. Sie ist in Wasser und kaltem Alkohol

schwer, in heißem Alkohol leichter löslich. Die Stickstoffbestimmung stimmt mit der Formel $C_8H_{14}(N.OH)_2$ überein:

Analyse: Ber. Proz.: N 16,28.
Gef. „ „ 16,12.

Semicarbazidverbindung.

Diese Verbindung scheidet sich beim Zusammenbringen der wässerigen Lösung des Aldehydes mit salzsaurem Semicarbazid sofort in kugeligen Aggregaten aus, die in Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 183 bis 185° unter Gasentwickelung. Die Stickstoffbestimmung führt zu der Formel $C_8H_{14}(:N.NH.CO.NH_2)_2$:

Analyse: Ber. Proz.: N 32,81.
Gef. „ „ 32,90.

Oxydation des Doppelaldehydes zu Korksäure.

Die wässerige Lösung des Aldehydes wurde nach Zusatz von Soda mit so viel Permanganat versetzt, daß die violette Farbe 2 Stunden stehen blieb, und darauf der Überschuß von letzterem mittelst Holzgeist zerstört. Beim Ansäuern des auf ein kleines Volum eingedampften Filtrats schied sich ein weißes Kristallpulver aus, welches nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser in Nadeln erhalten wurde. Der Schmelzpunkt 138 bis 140° stimmt mit dem der Korksäure überein, ebenso das Verhalten der Calcium-, Baryum-, Kupfer- und Silbersalze, welche direkt verglichen wurden.

Schließlich sei noch erwähnt, daß der polymerisierte Aldehyd nicht nur durch Erhitzen, sondern auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in den einfachen übergeführt wird.

Alkalien und wasserentziehende Agentien zerstören ihn gänzlich.

Der Doppelaldehyd der Korksäure ist der erste Doppelaldehyd gesättigter zweibasischer Säuren, mit Ausnahme des schon so lange bekannten ersten Gliedes der Reihe, des Glyoxals.

Diese Untersuchung über die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf α-Oxysäuren wird fortgesetzt, und es ist namentlich die Bearbeitung der Korksäure schon in Angriff genommen.

Herrn Dr. Villiger sage ich für seine treffliche Unterstützung meinen besten Dank.

---

242. Mit Hans von Liebig: Über den Doppelaldehyd der Adipinsäure.

(München; Ber. 31, 2106 [1898].)

Baeyer hat in einer Abhandlung über den Aldehyd der Korksäure[1]) gezeigt, daß dieser Körper durch Behandlung der Dioxysebacin-

[1]) Ber. 30, 1962.

säure mit Bleisuperoxyd entsteht, und angekündigt, daß entsprechende Versuche mit der Oxykorksäure angestellt werden sollten. Diese Untersuchung, welche wir gemeinschaftlich unternommen haben, hat nun ergeben, daß, obgleich der Verlauf der Reaktion bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Dioxykorksäure derselbe zu sein scheint, wie bei der Dioxysebacinsäure, der gebildete Doppelaldehyd der Adipinsäure doch nicht isoliert werden konnte. Er bildet aber sofort Kondensationsprodukte, von denen das innere Kondensationsprodukt — der Aldehyd des Cyklopentens — leicht abzuscheiden war.

Dioxykorksäure.

Zur Darstellung der Dibromkorksäure wurden 50 g Korksäure mit 100 g Phosphortribromid und 180 g Brom 8 bis 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und die Flüssigkeit in kleinen Portionen in viel heißes Wasser gegossen. Beim Erkalten scheidet sich ein gelblich gefärbter Kristallkuchen aus, weitere Mengen wurden noch durch Eindampfen der Mutterlauge und der Waschwässer bis zum Eintritt einer Rotfärbung erhalten. Gereinigt wurde die Substanz nur durch einmaliges Umkristallisieren aus Wasser, da zu den folgenden Versuchen eine absolute Reinheit nicht erforderlich schien, und die Analyse der Substanz nahezu auf Dibromkorksäure stimmte.

Aus der Dibromkorksäure läßt sich durch Kochen mit Barytwasser mit Leichtigkeit eine kristallisierende Dioxykorksäure erhalten, während durch Kochen mit Kali nach früheren Angaben immer nur amorphe Produkte gewonnen worden sind [1]).

30 g Dibromkorksäure wurden mit 60 g Barythydrat und 90 g Wasser 3 bis 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei sich 18 g eines sandigen, aus dem Baryumsalz der Dioxykorksäure bestehenden Kristallpulvers abschieden. Dasselbe wurde mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Wärme versetzt, und die Säurelösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, weil auf dem Wasserbade sirupöse Substanzen entstanden. Das ausgeschiedene Kristallpulver wurde endlich einige Male aus wenig heißem Wasser umkristallisiert. Die Dioxykorksäure kristallisiert in undeutlichen Formen und schmilzt bei 168°. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther sehr schwer löslich.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_8H_{14}O_6$:

Ber. C 46,60, H 6,79.
Gef. „ 46,82, 46,83, „ 6,98, 6,86.

Das Calciumsalz bildet schöne, in Wasser leicht lösliche Kristalle [2]). Mangan- und Zinksalz fallen in der Kälte nicht, in der Wärme als

[1]) Gal und Gay-Lussac, Lieb. Ann. **155**, 252; Hell und Rempel, Ber. **18**, 818. — [2]) Gantter und Hell, Ber. **15**, 150.

pulverige Niederschläge aus, das Silbersalz bildet einen flockigen Niederschlag.

Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Dioxykorksäure.

Trägt man Bleisuperoxyd in eine kochende Lösung von Dioxykorksäure ein, so entwickelt sich Kohlensäure in reichlicher Menge, und es wird der eigentümliche, an Önanthol erinnernde Geruch des Doppelaldehyds der Korksäure bemerkbar. Es rührt dies wohl unzweifelhaft von der Bildung des Doppelaldehyds der Adipinsäure her, welcher aber durch Destillation mit Wasserdampf nicht in greifbaren Mengen gewonnen werden konnte. Dieser Umstand ist nicht auffallend, da auch der Doppelaldehyd der Korksäure nur sehr schwer mit Wasserdämpfen übergeht. Ebensowenig gelang es, mit Äther den Aldehyd zu extrahieren, und man wird daher wohl nicht fehl gehen, wenn man annimmt, daß der Aldehyd zwar gebildet, sofort aber durch Polymerisation oder Kondensation in andere, in Wasser lösliche Produkte verwandelt wird.

Trägt man indessen das Bleisuperoxyd in eine mit Mineralsäuren oder Essigsäure versetzte kochende Lösung der Dioxykorksäure ein, so tritt ein bittermandelölähnlicher Geruch auf, der seinen Ursprung der Bildung eines inneren Kondensationsproduktes des Doppelaldehydes — des Aldehydes des Cyklopentens — verdankt.

Die Ausbeute an diesem Körper ist indessen eine sehr geringe und beträgt nur 2 bis 3 Proz. der angewendeten Dioxykorksäure.

Die besten Resultate wurden auf folgendem Wege erhalten. 10 g Dioxykorksäure wurden mit 20 g Bleisuperoxyd, 30 g Eisessig und 30 g 25 proz. Phosphorsäure gemischt und etwa 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde hierauf Wasserdampf durchgeleitet und das Destillat noch mehrmals für sich destilliert, wobei der gebildete Aldehyd schließlich mit den ersten Portionen in Öltropfen übergeht. Die Anwendung von Äther wurde wegen der leichten Flüchtigkeit des Körpers vermieden.

Aldehyd des Cyklopentens.

Der Aldehyd bildet eine farblose Flüssigkeit von stechendem, benzaldehydähnlichem Geruch, die in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Der Siedepunkt konnte wegen der geringen Menge und der leichten Zersetzbarkeit der Substanz nicht bestimmt werden. Aus demselben Grunde wurde die Zusammensetzung des Aldehydes nicht durch direkte Analyse, sondern durch die Analyse des Semicarbazons und der aus dem Aldehyd gewonnenen Säure festgestellt.

Semicarbazon des Aldehydes des Cyklopentens.

Versetzt man die wässerige Lösung des Aldehydes mit salzsaurem Semicarbazid, so fällt das Semicarbazon sofort in glänzenden, ungleich-

seitigen, sechseckigen Blättchen aus, die sich in viel heissem Wasser lösen und beim Erkalten wieder in schönen Blättchen auskristallisieren. Zur Analyse wurde der Körper aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert. Der Körper schmilzt bei 208° unter Zersetzung.

Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_{11}N_3O$:

Ber.	C 54,90,	H 7,19,	N 27,45.
Gef.	„ 54,97, 54,95,	„ 7,42, 7,24,	„ 27,69.

Das Oxim konnte nicht in kristallisiertem Zustande erhalten werden. Das aus Alkohol umkristallisierte Phenylhydrazon bildet farblose Blättchen, die sehr rasch gelb werden und sich in ein rotes Harz verwandeln.

Carbonsäure des Cyklopentens.

Der Aldehyd reduziert sehr leicht ammoniakalische Silberlösung. Zur Darstellung der entsprechenden Säure zeigte es sich zweckmäßig, folgendermaßen zu verfahren. Eine wässerige Lösung von 2 g Aldehyd wurde mit 20 g frisch gefälltem Silberoxyd bis zum Verschwinden des Geruches — was 24 Stunden erforderte — auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt.

Der Kolbeninhalt wurde hierauf mit Sodalösung erwärmt und die filtrierte Flüssigkeit stark eingeengt. Beim Ansäuern scheidet sich der größte Teil der Säure in fester Form ab. Zur Reinigung wurde dieselbe mit Äther, in welchem sie leicht löslich ist, aufgenommen, und aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Die Säure kristallisiert aus heißem Wasser in ungleichseitig sechseckigen Blättchen oder in einseitig gesägten Nadeln vom Schmelzpunkt 120°. Sie ist leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leicht löslich in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. In reinem Zustande ist sie geruchlos, die rohe Säure riecht wahrscheinlich wegen einer Verunreinigung nach Isobuttersäure. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Alkalische Permanganatlösung wird sofort dadurch entfärbt.

Dieselbe Säure ist von Joh. Wislicenus und Gärtner[1]), sowie von W. Perkin jun. und Haworth[2]) dargestellt worden. Erstere erhielten dieselbe durch Behandlung der α-Oxycyklopentancarbonsäure mit Jodwasserstoff, letztere durch Behandlung der gebromten Cyklopentancarbonsäure mit Kali.

Herr J. Wislicenus hat die Güte gehabt, uns eine Probe der von ihm dargestellten Säure zur Verfügung zu stellen. Wir waren durch eine Vergleichung der Eigenschaften der Salze, sowie der Säure imstande, die Identität festzustellen.

Die Analyse stimmt mit der Formel $C_6H_8O_2$:

Ber.	C 64,29,	H 7,14.
Gef.	„ 63,68, 63,89,	„ 7,32, 7,33.

---

[1]) Lieb. Ann. 275, 333. — [2]) Journ. chem. soc. 65, 86.

Herr Prof. Muthmann hatte die Güte, eine Molekulargewichtsbestimmuug durch Siedepunktserhöhung vorzunehmen. Er teilte uns darüber folgendes mit:

Angewandte Substanz 0,4045 g; angewandter Äther 19,7 g; Siedepunktserhöhung 0,348°.

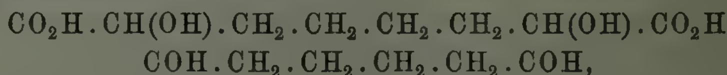
Molekulargewicht: Ber. 112. Gef. 127.

Von den Salzen sind besonders das Kupfer- und das Silbersalz charakteristisch. Versetzt man die wässerige Lösung der Säure mit nicht zu viel Kupferacetat, so scheidet sich das Kupfersalz allmählich in schön blauen, prismatischen Täfelchen aus, die sich beim Erhitzen in ein weißliches, amorphes Pulver verwandeln. In derselben Form wird das Salz sofort erhalten, wenn man die mit Kupferacetat versetzte Lösung zum Kochen erwärmt, oder wenn man zur Lösung des Ammoniumsalzes in der Kälte Kupfernitrat zugibt.

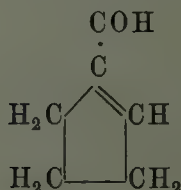
Das aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat dargestellte Silbersalz ist in heißem Wasser löslich und kristallisiert daraus in sechseckigen Blättchen.

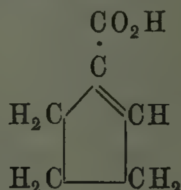
Theoretisches.

Der Zusammenhang der Dioxykorksäure mit dem Doppelaldehyd der Adipinsäure, dem Aldehyd und der Säure des Cyklopentens wird durch folgende Formeln dargestellt:



$$CO_2H.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$$
$$COH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COH,$$





Schließlich bemerken wir, daß die Bleisuperoxydmethode, welche bei der Dioxykorksäure wegen der Unbeständigkeit des gebildeten Aldehydes keine zufriedenstellenden Resultate gibt, mit sehr gutem Erfolge bei einbasischen α-Oxysäuren angewendet werden kann. So liefert α-Oxyisovaleriansäure beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Phosphorsäure Isobutyraldehyd in sehr guter Ausbeute. Das Semicarbazon schmilzt bei 124° und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_5H_{11}N_3O$.

Ber. N 32,55. Gef. N 32,71.

XVIII.

NOMENKLATUR.

---

169. Zur chemischen Nomenklatur.

(München; Ber. 17, 960 [1884].)

Über die Nomenklatur der organischen Verbindungen droht eine Verwirrung hereinzubrechen, welche es selbst dem Fachmann unmöglich macht, den Namen einer Substanz ohne weiteres zu verstehen. Ich möchte mir daher erlauben, einige darauf bezügliche Vorschläge zu machen, welche, wie ich glaube, geeignet sind, wenigstens die größten Übelstände zu beseitigen. Dieselben beziehen sich wesentlich auf die Bezeichnung der Stellung in organischen Verbindungen.

Überblickt man das ganze Gebiet der Kohlenstoffchemie, so kann man sämtliche Verbindungen in drei Klassen teilen, welche entweder offene, oder ringförmig geschlossene; oder endlich aus diesen beiden zusammengesetzte Atomverkettungen enthalten. Man bezeichnet nun die Stellung in dem ringförmig geschlossenen Benzol mit den arabischen Ziffern, in den offenen Ketten mit dem griechischen Alphabet. Bei anderen ringförmig geschlossenen Gebilden, wie z. B. bei Naphtalin und Chinolin, bedienen sich die einen der arabischen Ziffern, die anderen des griechischen Alphabets.

Hier kann leicht Abhilfe geschaffen werden, wenn man beschließt, die Stellung in geschlossenen Ringen immer mit Ziffern, die in offenen Ketten immer mit dem griechischen Alphabet zu bezeichnen. Es hat dies zugleich den großen Vorteil, daß man sofort darüber orientiert ist, ob die Substitution in einem Ringe oder einer offenen Kette stattgefunden hat.

Eine andere Schwierigkeit liegt darin, daß es Gebilde gibt, welche mehrere Ringe enthalten. Einige Chemiker haben entweder Zahlen oder Buchstaben gebraucht, je nachdem die Substitution in dem einen oder dem anderen Ringe stattgefunden hat, andere, wie Beilstein, fügen in dem einen Ringe dem Index ein Komma hinzu. Ich kann beide Bezeichnungen nicht billigen, da es unmöglich ist, zu behalten, in welchem Ringe das Komma oder das Alphabet angewendet wird, sobald es sich um kompliziertere Formen handelt. Dagegen scheint es mir zweckmäßig und durchführbar, für jeden Ring ein Symbol zu gebrauchen, ähnlich wie die Atombezeichnungen der Elemente. Bedeutet z. B. B den

Benzolring und Py den Pyridinring, so würde ein Name wie B-1,4-Dichlor-Py-1,3-dioxychinolin ohne weiteres verständlich sein, wenn nur, was unter allen Umständen geschehen muß, festgestellt worden ist, von welchem Punkte aus und in welchem Sinne die Atome gezählt werden sollen. Bei Anfertigung von Registern sollte der Anfangsbuchstabe der Stammsubstanz in erster Linie berücksichtigt werden. Obiger Körper würde unter dem Buchstaben C aufzuführen sein. Die verschiedenen Substitutionsprodukte würden geordnet nach den Ringen, welche verändert sind, z. B.: Chinolin, B.... Chinolin, Py.... Chinolin, B....-Py.... Chinolin.

Beim Naphtalin würde die Bezeichnung B und BB′, beim Anthracen B-BB′ und vielleicht A für den mittleren Ring anzuwenden sein. Phenylanthracen ist z. B. bis jetzt ein dreideutiger Name, man müßte unterscheiden A-B 1-B 2-Phenylanthracen.

Mancher Leser wird vielleicht in der Einführung dieser Symbole eine Erschwerung finden, diese Befürchtung ist aber nicht gerechtfertigt, da die Erfahrung täglich lehrt, daß das Gedächtnis beim Erlernen der Stenographie ähnliche Zeichen mit der größten Bereitwilligkeit aufnimmt.

Was nun ferner die Bezeichnung der Stellung in offenen Ketten betrifft, so genügt da die gebräuchliche Anwendung des griechischen Alphabets. Nur begegnet man dem Übelstande, daß bei der Benennung der substituierten Säuren nicht das erste, in Form von Carboxyl vorhandene, sondern das zweite Kohlenstoffatom mit α bezeichnet wird, während bei den Kohlenwasserstoffen das erste Atom schon α heißt. Ich wage es der drohenden Verwirrung halber nicht, den Vorschlag zu machen, das dem Carboxyl angehörige Kohlenstoffatom mit α zu bezeichnen, sondern möchte empfehlen, dasselbe als Endatom auch durch den Endbuchstaben des Alphabets ω (Omega) auszuzeichnen und die darauf folgenden α, β, γ usw. zu nennen. Die Nomenklatur der Säuren wird hierdurch nicht berührt, wohl aber die der substituierten Kohlenwasserstoffe. Das alte α-Chlorstyrol würde hiernach zum ω-Chlorstyrol und das β- zum α-. Dieser Übelstand ist indessen nur gering im Vergleich zu dem Vorteil, da das Styrol vielleicht der einzige Kohlenwasserstoff ist, bei dem die Bezeichnung α und β sich vollständig eingebürgert hat. Um indessen keine Verwechslung eintreten zu lassen, könnte man das neue α-Chlorstyrol für die nächste Zeit wenigstens mit einem Stern versehen, so daß α^*-Chlorstyrol dasselbe bedeutete, wie β-Chlorstyrol.

Im folgenden gebe ich einige Beispiele für die Anwendung der von mir vorgeschlagenen Bezeichnungsweise:

Benzylchlorid . . . . = ω-Chlortoluol,
Benzalchlorid . . . . = ω-Dichlortoluol,
Benzotrichlorid . . . . = ω-Trichlortoluol,
o-Xylylenbromid . . . . = ω_2-Dibrom-o-xylol,
Mesitylen mit 3 Cl in 3 Methyl . . . = ω_3-Trichlormesitylen,

Mesitylen mit 3 Cl in 1 Methyl . . .	= ω-Trichlormesitylen,
C_6H_5—CH_2CH_2Br	= ω-Bromäthylbenzol,
C_6H_5—$CHBrCH_3$	= α-Bromäthylbenzol,
α-Chlorstyrol	= ω-Chlorstyrol,
β-Chlorstyrol	= α*-Chlorstyrol,
Acetophenonbromid	= ω-Bromacetophenon,
α-Bromhydrozimtsäure	= α-Bromhydrozimtsäure,
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2Br$	= ω-Brompropylbenzol,
$C_6H_5CH_2CHBrCH_3$	= α-Brompropylbenzol,
$C_6H_5CHBrCH_2CH_3$	= β-Brompropylbenzol,
In der Seitenkette bromiertes Chinaldin	= ω-Bromchinaldin.

Damit beabsichtige ich übrigens nicht, eingebürgerte Namen, wie Benzalchlorid, zu verdrängen, meine Vorschläge sollen nur dazu dienen, bei der Bildung neuer ein einheitliches Verfahren anzubahnen.

Wenn die Substitution zu gleicher Zeit im Ring und in der Seitenkette stattfindet, brauchen die obigen Zeichen nur kombiniert zu werden. Ein im Benzol in der Parastellung bromiertes Acetophenonbromid würde ω-Brom-4-bromacetophenon oder kürzer ω-4-Dibromacetophenon heißen, eine im Kern und in der Seitenkette bromierte Zimtsäure α-4-Dibromzimtsäure, ein im Methyl-, im Pyridin- und im Benzolring hydroxyliertes Chinaldin von bekannter Konstitution ω-Py 2-B 1-Trioxychinaldin.

Endlich sind noch diejenigen Fälle zu berücksichtigen, wo man weiß, daß die Substitution im Kern oder in der Seitenkette stattgefunden hat, ohne daß die Stellung bestimmt ist. Für solche Substanzen schlage ich die Bezeichnung Eso (Innen), abgekürzt es-, und Exo (Außen), abgekürzt ex-, vor, und zwar so, daß Eso eine Substitution im Kern, Exo eine solche in der Seitenkette bedeutet.

Von dem in der Seitenkette zweimal chlorierten Äthylbenzol gibt es z. B. drei verschiedene Isomere. Wenn die Stellung nicht bekannt ist, würde man sie danach als Exodichloräthylbenzole bezeichnen. Hat die Substitution zu gleicher Zeit im Benzol stattgefunden, würde man sagen Esotrichlor-Exodichloräthylbenzol. Weiß man endlich nicht, wie die Verteilung der Chloratome in bezug auf Kern und Seitenkette stattgefunden hat: Eso-Exopentachloräthylbenzol.

Dieselbe Bezeichnung läßt sich auch benutzen, wenn man im allgemeinen von Substitutionsprodukten reden will, welche im Kern oder in der Seitenkette oder auch an beiden Stellen substituiert sind. Ausdrücke wie „die Exochloräthylbenzole" sind ohne weiteres verständlich.

Endlich kann es auch vorkommen, daß die Stellung nur in einem Teil der Verbindung bekannt ist. Denkt man sich z. B. eine Bromzimtsäure von unbekannter Konstitution, abgeleitet von einem bekannten Trichlorbenzaldehyd, so würde man sagen: ex-Brom-2, 3, 4-trichlorzimtsäure. Der Ausdruck Eso- kann natürlich, wenn nötig, auch mit dem

Symbol des betreffenden Ringes vertauscht werden. Eine Chinolinzimtsäure, welche im Benzol, im Pyridin und in der Seitenkette hydroxyliert ist und von der man nur weiß, daß in jedem der drei Teile ein Hydroxyl befindlich ist, würde heißen: B-Oxy-Py-oxy-ex-oxychinolinzimtsäure oder B-Py-ex-Trioxychinolinzimtsäure; ist es dagegen zweifelhaft, in welchem Teile des Chinolins sich die beiden Hydroxyle befinden: es-Dioxy-ex-oxychinolinzimtsäure.

---

254. Systematik und Nomenklatur bicyklischer Kohlenwasserstoffe.

(München; Ber. **33**, 3771 [1900].)

Da sich in der letzten Zeit das Bedürfnis nach einer allgemeinen Nomenklatur bicyklischer Gebilde herausgestellt hat, erlaube ich mir dafür folgende Vorschläge zu machen.

Der Theorie nach gibt es drei Klassen bicyklischer Kohlenwasserstoffe:

1. Solche, welche kein beiden Ringen gemeinschaftliches Kohlenstoffatom enthalten, z. B. Diphenyl: Biscyklane;

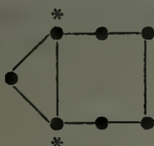
2. welche ein beiden Ringen gemeinschaftliches quaternäres Kohlenstoffatom enthalten: Spirocyklane, von „spira", die Brezel;

3. welche zwei oder mehr beiden Ringen gemeinschaftliche Kohlenstoffatome enthalten.

Die Nomenklatur der den beiden ersten Klassen angehörigen Kohlenwasserstoffe begegnet keinen Schwierigkeiten, es soll daher hier nur die dritte Klasse in Betracht kommen, welche Kohlenwasserstoffe aus der Terpen- und Camphergruppe, sowie Inden, Naphtalin usw. umfaßt. Ein derartiges Gebilde wird im folgenden als ein „bicyklisches" bezeichnet werden.

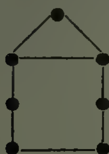
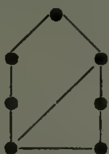
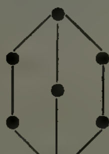
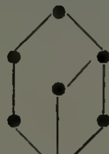
Jeder bicyklische Kohlenwasserstoff enthält zwei tertiäre Kohlenstoffatome, die dreimal entweder direkt oder durch zwischengelagerte Atome miteinander verbunden sind. Diese Verbindungen heißen Brücken und werden durch die Anzahl der Kohlenstoffatome, aus denen sie bestehen, bezeichnet. Die Zahl 0 bedeutet die direkte Verbindung der beiden tertiären Atome, die Zahl 1 die Zwischenlagerung eines Atoms usw. Es ergibt sich daraus, daß die Konstitution eines jeden bicyklischen Kohlenwasserstoffs durch die drei Zahlen ausgedrückt wird, welche die Anzahl der Brückenkohlenstoffatome bezeichnen. Diese drei Zahlen sollen die „Charakteristik" heißen, und in eine eckige Klammer eingeschlossen werden. Der Kohlenwasserstoff mit 5 Atomen Kohlenstoff wird Bicyklopentan genannt usw., die Charakteristik wird in den Namen eingefügt.

Als Beispiel mag das Norcaran von Buchner[1]) dienen, in welchem die beiden tertiären Kohlenstoffatome durch Sterne bezeichnet sind.



Die eine Brücke ist direkt, die Anzahl der Glieder ist also 0, die zweite Brücke besteht aus einem, die dritte aus vier Kohlenstoffatomen, dieselben werden daher durch die Zahlen 1 und 4 ausgedrückt. Die Charakteristik des Norcarans ist daher [0, 1, 4]. Die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome ist um zwei größer als die Quersumme der Charakteristik, weil die beiden tertiären Kohlenstoffatome noch hinzukommen. Der Name des Norcarans ist daher: Bicyklo-[0, 1, 4]-heptan.

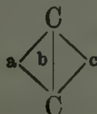
Die Formeln der vier möglichen Bicykloheptane sind folgende:

Alter Name	Neuer Name
Norcaran	Bicyklo-[0, 1, 4]-heptan
—	Bicyklo-[0, 2, 3]-heptan
Norcamphan	Bicyklo-[1, 2, 2]-heptan
Norpinan	Bicyklo-[1, 1, 3]-heptan.

In diesen Namen sind vier Zahlen enthalten, eine ist überflüssig, da man z. B. die Anzahl der Gesamtkohlenstoffatome aus der Charakteristik ableiten kann. Indessen dürfte es sich doch der schnelleren Übersicht halber empfehlen, auch die Gesamtzahl im Namen auszudrücken.

Will man aus der Zeichnung die Charakteristik ableiten, so braucht man nur die Glieder der drei Brücken zu zählen. Umgekehrt erhält man aus der Charakteristik die Zeichnung, wenn man die beiden tertiären Kohlenstoffatome auf das Papier bringt und zwischen ihnen drei Brücken konstruiert, deren Gliederzahl der Charakteristik entspricht. Wenn a, b, c drei beliebige Reihen von Kohlenstoffatomen bedeuten, so ist daher die allgemeine Formel eines bicyklischen Systemes:



von der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome: $a + b + c + 2$.

Dementsprechend lassen sich alle möglichen Fälle für eine bestimmte Gesamtzahl nach folgenden mathematischen Regeln ableiten:

---

[1]) Ber. **33**, 3453.

1. Die Zahl 0 kann in der Charakteristik nur einmal vorkommen, weil zwei Nullen eine doppelte Bindung bedeuten.

2. Die höchste Zahl in der Charakteristik ist n — 3, weil die beiden tertiären Kohlenstoffe in derselben nicht mitgerechnet werden, und weil zwei Nullen nicht vorkommen können.

3. Die Reihenfolge der Zahlen in der Charakteristik hat keine Bedeutung.

4. Die Quersumme der Charakteristik ist n — 2.

5. Die größte Zahl der Charakteristik kann nicht einen kleineren Betrag erreichen als $\frac{n-2}{3}$, wenn dies eine ganze Zahl ist. Enthält diese Zahl einen Bruch, so muß sie nach oben abgerundet werden. Für $n = 12$ ist z. B. $\frac{n-2}{3} = 3^1/_3$. Der kleinste Betrag der größten Zahl in der Charakteristik ist daher 4.

Beispiele:

n = 11.

Quersumme 9. Größte Zahl der Charakteristik 8. Kleinster Betrag der größten Zahl 3.

8, 1, 0.
7, 2, 0; 7, 1, 1.
6, 3, 0; 6, 2, 1.
5, 4, 0; 5, 3, 1; 5, 2, 2.
4, 4, 1; 4, 3, 2.
3, 3, 3.

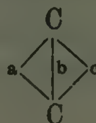
n = 10.

Quersumme 8. Größte Zahl 7. Kleinster Betrag der größten Zahl 3.

7, 1, 0.
6, 2, 0; 6, 1, 1.
5, 3, 0; 5, 2, 1.
4, 4, 0; 4, 3, 1; 4, 2, 2.
3, 3, 2.

Ein weiterer Vorteil der neuen Betrachtungsweise besteht darin, daß man bei der Sprengung eines Ringes die Gliederzahl des zurückbleibenden aus der Charakteristik unmittelbar ablesen kann. Dies Problem kann sogar in der größten Allgemeinheit gelöst werden.

Geht man von der allgemeinen Form bicyklischer Systeme



aus, so sieht man, daß drei verschiedene Brücken gesprengt werden können, also auch drei verschiedene einfache Ringe zurückbleiben, entsprechend den Paaren von intakt gebliebenen Brücken: a, b; a, c; b, c. Die Anzahl der Glieder dieser drei Ringe beträgt:

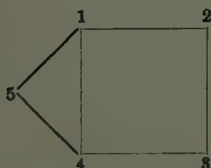
$$a + b + 2;\quad a + c + 2;\quad b + c + 2.$$

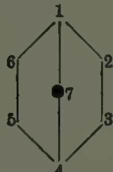
Beispiel: Sprengt man einen Ring in dem bicyklischen System von der Charakteristik [0, 2, 3], so hinterbleiben die drei Ringe $0 + 2 + 2 = 4$; $0 + 3 + 2 = 5$; $2 + 3 + 2 = 7$. Die Charakteristik ist daher ein viel bequemeres Mittel für die Diskussion des Verhaltens eines solchen Systems bei der Sprengung eines Ringes, als die Zeichnung es ist.

Die Numerierung bicyklischer Systeme ist ein Problem, welches in allgemeiner Weise nicht befriedigend gelöst werden kann. Man vermag wohl eine Regel für alle solche Systeme aufzustellen, sprengt man aber einen Ring, so wird in vielen Fällen die Ordnung in der Numerierung gestört. Da andererseits eine allgemeine Regel für die Nomenklatur bicyklischer Ringe notwendig ist, schlage ich vor, folgendermaßen zu verfahren:

Ein tertiäres Kohlenstoffatom erhält die Nummer 1, bei der weiteren Zählung durchläuft man zuerst die längste, dann die mittlere und endlich die kürzeste Brücke unter Überspringung des Anfangspunktes:

Beispiele:

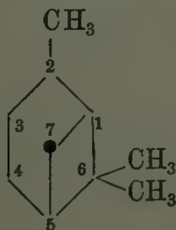






Die Nummer des zweiten tertiären Kohlenstoffatoms erhält man, wenn man die größte Zahl der Charakteristik um 2 vermehrt. In zweifelhaften Fällen wählt man bei Substitutionsprodukten unter den beiden tertiären Kohlenstoffatomen den Anfangspunkt der Numerierung derart aus, daß der Substituent die kleinstmögliche Zahl, wenn nur eine Substitution stattfindet, und bei zwei Substitutionen die leichtere Gruppe die kleinere Zahl erhält.

Beispiel:



Schließlich bemerke ich, daß ich die Frage nach der Numerierung nicht für erledigt halte und gern einem besseren Vorschlage zustimmen würde.

Heterobicyklische Systeme können übrigens auch in bezug auf ihre Konfiguration durch eine Charakteristik ausgedrückt werden. So kommt z. B. den Substanzen der Harnsäuregruppe dieselbe Charakteristik [0, 3, 4] wie dem Inden und dem Indol zu.

Auf die Nomenklatur tricyklischer Systeme läßt sich dasselbe Prinzip anwenden, es scheint aber heutzutage noch kein Bedürfnis dafür vorzuliegen.

XIX.

DIVERSA.

1. Notiz über idiochemische Induktion.

(Heidelberg; Lieb. Ann. 103, 178 [1857].)

Bunsen und Roscoe teilen in der dritten Abteilung ihrer photochemischen Untersuchungen eine Reihe von Versuchen mit, die den Zweck haben, nachzuweisen, daß die photochemische Induktion nicht in einer Eigentümlichkeit des Lichtes, sondern in der Natur der chemischen Verwandtschaftskräfte selbst begründet ist. Sie bedienten sich hierzu einer wässerigen Lösung von Brom und Weinsäure, deren Gehalt an freiem Brom von Zeit zu Zeit durch Titration untersucht wurde.

Das Verhalten dieser Substanzen zeigte auch wirklich einige Ähnlichkeit mit dem des Chlorknallgases im Lichte; die Wirkung begann unmerklich, steigerte sich bis zu einem Maximum und nahm dann bis zum Verschwinden des Broms allmählich ab.

Ich habe nun auf Veranlassung des Herrn Prof. Bunsen in dessen Laboratorium eine Reihe von Versuchen angestellt, um diese Erscheinung weiter zu verfolgen und womöglich eine Basis für genauere Untersuchungen zu gewinnen. Es ist nämlich aus dem Verhalten des Chlorknallgases bekannt, daß die Anwesenheit einer jeden fremden Substanz auch in sehr geringer Menge einen beträchtlichen Einfluß auf die Salzsäurebildung ausübt, und man mußte daher auch in diesem Falle annehmen, daß die Bildung der Bromwasserstoffsäure und des Zersetzungsproduktes der Weinsäure den regelmäßigen Gang des Prozesses beeinträchtigen würde. Leider ist es unmöglich gewesen, eine Substanz zu finden, deren Oxydationsprodukte sich auf irgend eine Weise von selbst aus der Flüssigkeit ausscheiden, und die man an Stelle der Weinsäure hätte benutzen können, da leicht zersetzbare Verbindungen, wie Oxalsäure und Ameisensäure, zu schnell wirken und dann auch das Titrieren mit Jod und schwefliger Säure unmöglich machen. Am geeignetsten schien noch der Milchzucker, der zwar denselben Übelstand wie die Weinsäure hervorruft, aber gerade mit einer für die Anstellung der Versuche passenden Geschwindigkeit zersetzt wird.

Gegen alles Erwarten zeigte aber eine Lösung von Brom und Milchzucker keine Spur von Induktion, sondern veränderte sich gerade in der ersten Zeit am allerschnellsten und die Wirkung nahm erst nach einem in der Regel zwei Stunden dauernden verstärkten Zustande den langsam abnehmenden Verlauf, der bei der Weinsäure nach der Er-

reichung des Maximums eingetreten war. Um zu sehen, ob diese Eigentümlichkeit vielleicht von dem katalytischen Einflusse der sich bildenden Substanzen herrührte, wurde der Versuch in der Weise abgeändert, daß gleich von vornherein eine bedeutende Menge von Bromwasserstoffsäure und dem umgewandelten Milchzucker zugegen war, und man also wenigstens annähernd die Kontaktwirkung derselben während der Dauer der Beobachtungen als konstant annehmen durfte. Und in der Tat gelang es, auf diese Weise eine Induktion hervorzurufen, die fast noch deutlicher als bei der Weinsäure ausgeprägt war und etwa ebensolange dauerte, wie die verstärkte Wirkung im vorigen Falle. In der folgenden Tabelle sind zwei solche Versuchsreihen mitgeteilt. Die erste bezieht sich auf eine anfangs unveränderte Lösung von Brom und Milchzucker, die zweite auf eine Flüssigkeit, die von vornherein mit den Zersetzungsprodukten vermischt war. Die Zahlen der ersten Kolumne bedeuten die beobachteten Bürettengrade, die dem in einer Maßflasche enthaltenen freien Brom entsprechen, daneben stehen die für Zwischenräume von einer halben Stunde berechneten Differenzen:

I		II	
B	Δ	B	Δ
34,2	3,7	35,6	0,0
30,5	3,0	35,6	0,0
27,5	1,5	35,3	0,3
	1,5	35,0	0,3
	1,5	34,6	0,4
	1,5		0,4
21,4	0,9	33,8	0,8
	0,9		0,8
19,6	0,6		0,8
	0,6		0,8
	0,6		0,8
	0,6		0,8
	0,6		0,8
17,1		29,0	

Ich halte es für überflüssig, eine größere Reihe von Versuchen mitzuteilen, die ich in der Absicht angestellt habe, eine Gesetzmäßigkeit in dem weiteren Verlaufe aufzufinden, da sie nur zu negativen Resultaten geführt hat. Man muß dabei berücksichtigen, wie kompliziert die Umstände in dem vorliegenden Falle sind, und wie schwierig es ist, der Bedingung zu genügen, daß alle störend einwirkenden Kräfte unverändert bleiben. Am meisten diesem Zwecke entsprechend erscheint eine solche Anordnung des Versuches, daß die Menge des unzersetzten und zersetzten Milchzuckers und der Bromwasserstoffsäure im Verhältnis zum freien Brom so groß ist, daß dieses allein als veränderlich gedacht zu werden braucht. Auf diese Weise angestellte Beobachtungen ergaben, daß die Prozente des in einem Zeitintervall verschwundenen Broms in einem ziemlich einfachen Verhältnisse abnahmen, d. h., daß die Wirkung, die ein gleiches Gewicht Brom ausübt, mit der Konzentration desselben

geringer wird. Wären wirklich die eben angeführten Bedingungen vollkommen erfüllt gewesen, so würde hieraus folgen, daß die Wirkung, die 1 Mol. Brom auf den Wasserstoff des Milchzuckers ausübt, durch den Einfluß der anderen in der Nähe befindlichen Bromteile verstärkt wird; indessen sind nicht genug Versuche in dieser Art angestellt, als daß dies mit voller Sicherheit ausgesprochen werden könnte. Jedenfalls ergibt sich aber hieraus und aus dem früher Mitgeteilten, daß bei Versuchen dieser Art das Hauptgewicht auf die Konstanz in der Menge der katalytisch wirkenden Substanzen gelegt werden muß.

---

42. Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Zuckerkörper.

(Berlin; Ber. 2, 54 [1869].)

Kocht man Traubenzucker mit einem Gemenge von Fünffachchlorphosphor und Phosphoroxychlorid mit Wasser, so scheiden sich amorphe, farblose Flocken ab, die sich beim Kochen in Wasser lösen. Dies deutet auf eine Anhydrid- oder Chloridbildung hin, da der Zucker sich aber bei längerem Erwärmen unter Bräunung zersetzt, so kann die Reaktion auf diesem Wege nicht zu Ende geführt werden. Baumwolle verhält sich ähnlich, erhitzt man dagegen Schießbaumwolle mit etwa 6 Tln. Fünffachchlorphosphor und etwas Phosphoroxychlorid auf 200°, so löst sich dieselbe ohne alle Bräunung in dem Phosphoroxychlorid auf. Verjagt man letzteres und den aufgelösten Fünffachchlorphosphor bei 170° durch einen trockenen Luftstrom, so bleibt eine zähe, farblose Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu einem spröden Gummi erstarrt. Dieser Körper besitzt einen lange haftenden scharfen Geruch nach Chlorphosphor, ist in Äther und Alkohol löslich. In Wasser ist er unlöslich, beim Kochen damit findet eine Zersetzung statt, und es hinterbleibt eine schmierige Masse. Kalilösung löst die Substanz unter Bräunung beim Erwärmen; Jodwasserstoff, damit erhitzt, scheidet Jod ab. Der Körper ist vermutlich ein Chlorid der Cellulose oder des Zuckers, ähnlich den Chloriden des Mannits.

---

50. Bemerkungen zu der Abhandlung von Jul. Thomsen „über Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen“.

(Berlin; Ber. 2, 576 [1869].)

Herr Jul. Thomsen hat S. 482 dieser Berichte die von Herrn L. Hermann angestellten Versuche zur Berechnung der Verbrennungs-

wärme organischer Verbindungen einer Kritik unterworfen, die mehr herb als gerecht ist. Herr Hermann hat diese Berechnungen vorläufig im Jahrg. 1868, S. 13 d. Ber. mitgeteilt, die ausführliche Arbeit aber erst im Februar 1869 in den Verhandlungen der Züricher naturforschenden Gesellschaft veröffentlicht, weil sich einer Publikation in Poggendorffs Annalen Schwierigkeiten entgegengestellt hatten. Auszüge dieser Arbeit sind dann in verschiedene andere Journale übergegangen.

Herr Thomsen richtet seine Angriffe hauptsächlich gegen den angeblich von Herrn Hermann aufgestellten Satz, daß die Verbrennungswärme eines Valenzenpaares unter allen Umständen konstant wäre. Er sagt: „Herr Hermann nimmt an, daß den einzelnen Valenzpaaren eine bestimmte Verbrennungswärme entspricht und kommt dann, weil stets in homologen Reihen ein konstanter Unterschied in der Zusammensetzung, also auch in den Valenzpaaren besteht, zu dem Schluß, daß in homologen Reihen die Differenzen zwischen den Verbrennungswärmen der Moleküle der einzelnen Glieder den Differenzen in der Zusammensetzung proportional sind. Dieses ist aber ein Irrtum . . . . . eine vollständige Proportionalität findet nicht statt, es zeigt dies sowohl der Versuch als die Theorie.“

Ich kann Herrn Hermann gegen diesen Vorwurf nicht besser verteidigen, als wenn ich ihn selbst sprechen lasse:

(Jahrg. 1869 d. Ber. d. Züricher naturforschenden Gesellschaft, S. 44.) „Wir betrachten die Haftwärme einer Verbindung als eine Summe von Haftwärmen der einzelnen sich sättigenden Valenzenpaare und nehmen zunächst an, daß jedem bestimmten Valenzenpaar, so oft es vorkommt, stets dieselbe Haftwärme zukommt . . . . . S. 47: Berechnet man aus dieser Annahme die Verbrennungswärmen, so ergibt sich die folgende Tabelle II . . . . . S. 49: Die Tabelle zeigt, daß für die meisten Substanzen die gefundenen und berechneten Werte sehr nahe übereinstimmen . . . . . einige Substanzen, wie Grubengas usw., weichen jedoch so bedeutend ab, daß die oben aufgestellte einfachste Annahme nicht streng richtig sein kann. Es folgt hieraus, daß die Haftwärme eines Valenzenpaares nicht bloß von der Natur der beiden Valenzen abhängt, also nicht in allen Fällen gleich groß ist . . . . . S. 50: Diesem höchst komplizierten Sachverhalt kann man sich nun schrittweise nähern und stets das Resultat jeder Annäherung an der Berechnung der Verbrennungswärme prüfen.“

Herr Hermann teilt hiernach die Ansicht der modernen Chemie, daß die Festigkeit, mit der ein Atom an dem andern haftet, nicht bloß von der Natur der beiden Atome, sondern auch von der Natur und der Stellung aller übrigen in dem Molekül enthaltenen abhängt, woraus folgt, daß im allgemeinen die Verbrennungswärme eines Valenzenpaares in zwei verschiedenen Verbindungen nicht gleich ist und nur unter besonderen Umständen, wenn die verschiedenartigen Einflüsse eine gleiche

Resultante ergeben, gleich sein kann. Der Weg, den Herr Hermann eingeschlagen hat, um zu diesem Resultate zu kommen, hat offenbar das Mißverständnis des Herrn Thomsen herbeigeführt. Herr Thomsen sagt nämlich S. 486: „In den von Herrn Hermann berechneten Verbrennungswärmen der ersten Glieder der homologen Reihen haben wir den besten Beweis für die Unhaltbarkeit seiner Theorie ..... Die Abweichungen sind hier so bedeutend, daß von keiner Übereinstimmung von Theorie und Erfahrung die Rede sein kann. Herr Hermann ist deshalb genötigt, der Theorie mehrere Korrektionen einzuverleiben, aber hier befindet er sich ganz auf dem Gebiete der Willkür."

Das, was Herr Thomsen für die Hermannsche Theorie hält, ist nichts weiter als eine erste Annäherung. Herr Hermann zeigt gerade an der getadelten Zusammenstellung, daß die Annahme von der Konstanz der Festigkeit in der Bindung eines Valenzenpaares nicht genügt, und zieht daraus den Schluß, daß man die Einwirkung der anderen Atome auf ein bestimmtes Valenzenpaar mit berücksichtigen muß. Und diese Berücksichtigung findet ihren Ausdruck in den Korrektionen, die streng genommen für eine jede Verbindung anders ausfallen müssen und sich daher nicht anders als annähernd berechnen lassen können.

Mir scheint dies Verfahren durchaus sachgemäß, ob es aber an der Zeit ist, diese Störungsrechnungen wirklich auszuführen, ist eine ganz andere Frage, und da muß ich bei der geringen Anzahl von beobachteten Verbrennungswärmen bekennen, daß ich dies Unternehmen für verfrüht halte. Es bleibt jedenfalls Herrn Hermann das Verdienst, das Problem der Berechnung der Verbrennungswärme in einer Weise dargestellt zu haben, welche allen Fortschritten der chemischen Theorien über Lagerung und Anziehung der Atome Rechnung trägt. Keiner seiner Vorgänger hat dies geleistet, und wenn Herr Hermann zu keinen besseren Resultaten gelangen konnte, so ist das nicht seine Schuld, sondern die der physikalischen Chemiker, welche dies Kapitel ihrer Wissenschaft zu sehr vernachlässigt haben.

---

110. Über Regelmäßigkeiten im Schmelzpunkt homologer Verbindungen.

(München; Ber. 10, 1286 [1877].)

Bei einer gelegentlichen Beschäftigung mit den normalen Gliedern der Oxalsäurereihe fiel mir auf, daß in dem scheinbaren Wirrwarr der für die Schmelzpunkte gefundenen Zahlen eine sehr merkwürdige Gesetzmäßigkeit herrscht, indem diejenigen Glieder, welche eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, einen höheren Schmelzpunkt

zeigen als die mit einer unpaaren Anzahl. Die folgende Tabelle, deren Zahlen Fittigs Lehrbuch entlehnt sind, gibt den Beweis dafür.

Normale	Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	180°	Schmelzpunkt
„	Brenzweinsäure	$C_5H_8O_4$	97°	„
	Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	148°	„
	α-Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	103°	„
	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	140°	„
	Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$	106°	„
	Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	127°	„
	Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$	108°	„

Zu gleicher Zeit sieht man, daß der Schmelzpunkt der Säuren mit unpaaren Kohlenstoffzahlen steigt, während jener der paaren fällt, so daß die beiden Reihen sich einem gewissen mittleren Werte nähern:

Anzahl der Kohlenstoffatome			
paar		unpaar	
4)	180	5)	97
6)	148	7)	103
8)	140	9)	106
10)	127	11)	108

Es sind nun zwar noch nicht alle Glieder dieser Reihe so genau untersucht, daß man mit Bestimmtheit behaupten könnte, sie gehörten sämtlich der normalen Reihe an, indessen spricht doch für die obige Annahme, daß kein einziger Ausnahmefall zu konstatieren ist, und daß ganz ähnliche Regelmäßigkeiten in der normalen Fettsäurereihe vorkommen, deren Glieder mit Ausnahme der höchsten genau bekannt sind:

Normale	$C_2H_4O_2$	+ 17°	Schmelzpunkt
	$C_3H_6O_2$	erstarrt bei — 21° nicht	
	$C_4H_8O_2$	0°	
	$C_5H_{10}O_2$	erstarrt bei — 16° nicht	
	$C_6H_{12}O_2$	— 2°	Schmelzpunkt
	$C_7H_{14}O_2$	— 10,5°	„
	$C_8H_{16}O_2$	+ 16°	„
	$C_9H_{18}O_2$	+ 12°	„
	$C_{10}H_{20}O_2$	+ 30°	„
	$C_{16}H_{32}O_2$	+ 62°	„
	$C_{17}H_{34}O_2$	+ 59,9°	„
	$C_{18}H_{36}O_2$	+ 69,2°	„

Anzahl der Kohlenstoffatome			
paar		unpaar	
2)	+ 17	3)	bleibt flüssig
4)	0	5)	„ „
6)	— 2	7)	— 10,5
8)	+ 16	9)	+ 12
10)	+ 30		

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß ausnahmslos ein Glied mit einer unpaaren Anzahl von Kohlenstoffatomen einen niedrigeren

Schmelzpunkt hat, als das um ein Kohlenstoffatom reichere, während doch in beiden Reihen die Schmelzpunkte mit Ausnahme der ersten Glieder steigen. Bei den höheren Fettsäuren war man gewohnt, anzunehmen, daß der Schmelzpunkt mit dem Kohlenstoffgehalt steigt, und betrachtete den Schmelzpunkt der synthetischen Margarinsäure, welcher niedriger liegt als der der Palmitinsäure, als eine einzeln stehende Ausnahme. Bedenkt man aber, daß alle anderen gut bekannten Fettsäuren — mit Ausnahme der Hyänasäure, welche übrigens auch im Vergleich zur Behensäure einen sehr niedrigen Schmelzpunkt hat: $C_{22}H_{24}O_2$ schmilzt bei 76°, $C_{25}H_{50}O_2$ schmilzt bei 77 bis 78° — eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die höheren Glieder der Fettsäurereihe ebenfalls einen abwechselnd steigenden und fallenden Schmelzpunkt besitzen.

Ob diesen Regelmäßigkeiten ein allgemeineres Gesetz zugrunde liegt, würde sich zunächst wohl am leichtesten durch das Studium der Schmelzpunkte der Amide und Anilide von normalen Fettsäuren ermitteln lassen, und es wäre daher sehr zu wünschen, daß Fachgenossen, welchen das nötige Material zu Gebote steht, unsere Kenntnisse in dieser Beziehung erweitern wollten. Ein Gesetz, welches so lauten würde, daß in homologen Reihen von Verbindungen gleicher Konstitution der Schmelzpunkt bei unpaarer Kohlenstoffzahl verhältnismäßig niedriger ist als bei paarer, würde unzweifelhaft für die Molekularphysik ein erhebliches Interesse haben und zu Untersuchungen auffordern, ob die Kristallform, Löslichkeit usw. ebenfalls in Beziehung zu der Natur der Zahl steht, welche die Anzahl der Kohlenstoffatome ausdrückt.

---

166. Mit M. v. Pettenkofer und Clemens Zimmermann: Über die Reinigung des Liebig-Denkmals in München.

(München; Ber. 17, 230 [1884].)

Dienstag, den 6. November 1883, verbreitete sich in München die Nachricht, daß das erst im August desselben Jahres enthüllte Liebig-Denkmal am Maximiliansplatze, ein Meisterwerk der Bildhauerkunst, durch ruchlose Hände geschändet worden sei. Das Monument war durch eine sehr große Anzahl von Flecken und Streifen im höchsten Grade entstellt. Da man zuerst glaubte, dieselben seien durch Bewerfen der Statue mit Straßenkot usw. hervorgerufen worden, so ließ die zuständige Behörde durch Arbeiter versuchen, das Denkmal durch Waschen mit Wasser zu reinigen; allein diese überzeugten sich bald von der Nutzlosigkeit einer solchen Prozedur, indem es ihnen nur gelang, die auf den Flecken liegende Substanzkruste zu entfernen, wodurch sie leider der später berufenen Kommission von Sachverständigen das

passendste Untersuchungsmaterial raubten. Auf Veranlassung des Magistrates traten nun Freitag, den 9. November, die Verfasser dieses Berichtes zusammen, um die ganze Angelegenheit in die Hand zu nehmen. Die Statue bot bei näherer Besichtigung folgendes Bild. Es ließen sich an derselben ungefähr 300 schwarze Flecken, welche fast alle rund und haselnußgroß waren, und eine Reihe von Streifen wahrnehmen: 14 höchst intensive Flecken saßen im Gesicht (1 am Kinn, 5 an der Wange und dem Backenknochen, 3 an der Schläfe, 2 hoch oben an der Stirne, 1 am rechten Nasenbein, 1 oberhalb des rechten Auges, 1 in der linken Ohrmuschel), 2 schwache streifenartige Flecken im Haar; Hals und Hemdkragen zeigten je zwei einander gegenüberliegende Flecken, der Kragen des Talars und dieser selbst waren durch mehr als 200 Flecken besudelt. Am Stuhle fanden sich vier langgezogene Streifen, auf der linken oberen Fläche des kleinen Marmorsockels eine große Anzahl kleiner, runder Flecken, offenbar von Tropfen einer Flüssigkeit herrührend. An der vorderen Seite des Sockels, fast in der Mitte desselben, zog sich ein handbreiter, schwarzer Streifen von oben bis unten. Die rechte Seite der Marmorstatue war mit Ausnahme des Fleckens über dem Auge vollständig verschont geblieben, auch nicht der kleinste Spritzfleck ließ sich entdecken; wir sind deshalb der festen Überzeugung, daß der Frevler, auf der rechten Seite des Marmorsockels stehend, die Flecken durch Tupfen mit dem Finger, wahrscheinlich dem Daumen, hergestellt hat; die Annahme, dieselben seien durch Anwendung einer Spritze usw. von unten aus gemacht worden, verlor bei genauer Besichtigung und nach einigen mit verschiedenen Spritzen angestellten Versuchen jede Wahrscheinlichkeit.

Der mächtige Granitsockel, auf welchem die Marmorstatue ruht, zeigte an der vorderen Seite einen breiten, schwarzen, senkrechten Streifen, welcher unmittelbar unter der Bronzeguirlande begann und bis zum Fuße des Sockels reichte; weiter ließ sich eine Reihe kleinerer Flecken am Granit auffinden. Diese Verunreinigungen schienen sämtlich durch Spritzen oder Ausschütten der verwendeten Lösung hervorgerufen zu sein.

Unsere erste Aufgabe mußte es nun sein, die Natur der Flecken festzustellen. Wir bearbeiteten zunächst einen kleinen Flecken unterhalb des Fußes mit verschiedenen Reagentien und konnten hierbei die Anwesenheit von Mangan feststellen. Der Hauptbestandteil der Flecken wurde auf der am Granitsockel befindlichen Bronzeguirlande, welche verschiedene schwarzmetallisch aussehende Punkte und Streifchen zeigte, ermittelt. Als dieselben mit Salpetersäure betupft wurden, verschwanden sie augenblicklich, und aus der erhaltenen Lösung schied sich auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber ab, welches sich rasch violett färbte und in Ammoniak leicht löste. Das Vorhandensein von Silber wurde weiter im Laboratorium durch die Analyse eines kleinen Fleckens auf einem Marmorstückchen, welches Herr Bildhauer Rümann

aus einer dem Beschauer nicht ersichtlichen Stelle des Marmorsockels ausgemeißelt hatte, bestätigt. Es mag hier erwähnt sein, daß dieser Flecken sich einige Millimeter tief in den Marmor erstreckte.

Den analytischen Ergebnissen zufolge bestanden also die Flecken aus Silber und etwas Mangan (Mangandioxydhydrat) und waren höchst wahrscheinlich durch Lösungen von Silbernitrat und Kaliumpermanganat erzeugt worden. Der Täter stellte wohl beide Lösungen oder wenigstens eine derselben erst am Monumente selbst her, da ein sehr glaubwürdiger Zeuge innerhalb des Marmorreliefs an der linken Seite des Denkmals bald nach der Besudelung desselben ein Kriställchen von Kaliumpermanganat fand. Es dürfte vielleicht noch die Mitteilung interessieren, daß wir an der Gartenplanke des der Familie Graf v. Pocci gehörigen Hauses, welches in der Nähe des Monumentes in südwestlicher Richtung liegt, eine starke, schwarze Rinne, vom Ausgießen einer Flüssigkeit herrührend, beobachteten, die vollständig das Aussehen von reduziertem Silber hatte. Ein Bediensteter gab an, daß dieselbe kurze Zeit nach der Verunreinigung des Denkmals bemerkt worden sei. Wir konnten durch eine Analyse, welche wir mit von dem Zaune abgeschabter Substanz ausführten, feststellen, daß der erwähnte Streifen in der Tat viel Silber enthielt; durch dieses Resultat war zugleich auch die Richtung des Weges, welchen der Täter nach der Besudelung der Statue eingeschlagen hatte, angegeben.

Nachdem die Natur der Flecken aufgeklärt war, handelte es sich darum, eine Methode aufzufinden, mittelst deren die Flecken vollständig und ohne den Marmor oder Granit im mindesten anzugreifen, entfernt werden konnten [1]). Zu diesem Zwecke stellte jedes Kommissionsmitglied im Laboratorium Versuche mit Flecken an, welche durch Betupfen oder Bestreichen von Marmor- und Granitstücken mit Lösungen von Silbernitrat und Kaliumpermanganat erhalten worden waren. Marmor und Granit saugen im bearbeiteten Zustande, wie dies bei einer Statue der Fall ist, mit größter Leichtigkeit Flüssigkeiten ein; so drang die verwendete Silberlösung nach kurzer Zeit mehrere Millimeter tief ein. Bald nachdem ein Marmorstück mit der letztgenannten Lösung betupft worden war, bildete sich ein bräunlicher Fleck auf demselben; nach ein bis zwei Stunden erschien dieser bereits tiefschwarz gefärbt und glich in jeder Beziehung vollkommen den Flecken am Monumente. Die auf einem im Freien befindlichen Denkmale reichlich abgelagerten organischen Substanzen mögen die Reduktion

---

[1]) Sowohl brieflich als auch durch die Presse wurden uns verschiedene Reinigungsmethoden empfohlen. Wenn auch dieser Umstand einen erfreulichen und anerkennenswerten Beweis von allseitigem Interesse und Teilnahme lieferte, so konnten wir uns doch weder einer der neu empfohlenen noch der schon bekannten älteren Methoden bedienen, da durch dieselben entweder der Marmor angegriffen oder eine völlige Beseitigung der Flecken nicht erzielt wurde.

der Silberlösung noch rascher herbeigeführt haben. Eine auf Marmor getupfte Kaliumpermanganatlösung wurde erst nach längerer Zeit vollkommen zu Mangandioxydhydrat reduziert. Auf Granit gebrachte Silber- und Manganlösung verhielt sich ebenso wie auf Marmor.

In großer Zahl angestellte Versuche führten uns sehr bald zur Auffindung einer Methode, welche uns die Möglichkeit einer vollständigen Reinigung des Denkmals höchst wahrscheinlich machte und wohl in vielen Fällen, z. B. zur Entfernung von Silberflecken auf Marmorplatten usw., sich mit Erfolg verwenden lassen wird. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, Silber und Mangan erst in die Schwefelverbindungen überzuführen und dann letztere in Cyankaliumlösung aufzulösen. Sowohl frischgefälltes als auch getrocknetes Schwefelsilber wird leicht von Cyankaliumlösung aufgenommen, die Auflösung von Schwefelmangan in dem genannten Reagens erfolgt langsamer, aber ebenfalls vollständig. Wir verfuhren bei der Behandlung der von uns auf Marmor dargestellten Flecken in folgender Art.

Die Flecken wurden wiederholt mit gelbem Schwefelammonium bestrichen und hierauf der Einwirkung einer konzentrierten Lösung von Cyankalium ausgesetzt: sie waren nach zwei bis drei Tagen vollständig verschwunden und sind, wie vorauszusehen war, bis heute, obwohl die Marmorstücke im Freien liegen und dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt sind, nicht wiedergekehrt.

Nachdem wir im Laboratorium unter Anwendung der besprochenen Methode so günstige Erfolge errungen hatten, nahmen wir Dienstag, den 20. November, unsere Tätigkeit am Monumente, welches man unterdessen mit einer heizbaren Bretterhülle umgeben hatte, wieder auf und erprobten die Wirksamkeit unserer Methode zunächst an zwei auf der Hand befindlichen Flecken, welche sich durch ihre Größe und intensive Schwarzfärbung auszeichneten. Auf diese Flecken wurde eine Paste aus gemahlenem Porzellanton, welche mit Schwefelammonium getränkt war, gesetzt, dieselbe nach 24 Stunden erneuert und abermals einen Tag liegen gelassen. Nachdem hierauf die Schwefelammoniumpaste entfernt und die Flecken mit Wasser gewaschen worden waren, wurde eine mit konzentrierter Cyankaliumlösung angeriebene Paste aufgedrückt. Als letztere nach vier Stunden abgenommen wurde, hatten die Flecken bereits sehr an Intensität verloren; nach erneuter Behandlung mit einer Cyankaliumpaste ließen sich am folgenden Tage auch nicht die geringsten Spuren von einem Flecken auffinden. Der Erfolg unserer Methode entsprach also vollkommen den Hoffnungen, die wir an sie geknüpft hatten. Sämtliche Flecken an der Marmorstatue mit Ausnahme derjenigen im Gesicht wurden jetzt an einem Tage auf die obige Weise in Behandlung genommen: Mittwoch, den 28. November, waren sie ohne Ausnahme vollständig verschwunden. Die Flecken am Stuhle und Marmorsockel entfernten wir in gleicher Weise, wobei es nur auffällig war, daß einige derselben, besonders ein sehr lang-

gestreckter Streifen am Stuhle, sich außerordentlich hartnäckig zeigten und erst nach öfters wiederholter Behandlung mit Schwefelammonium und Cyankalium vollkommen verschwanden. Eine Erklärung dieser Erscheinung ist wohl in der Beschaffenheit oder der Bearbeitung des Marmors an den betreffenden Stellen zu suchen.

Donnerstag, den 29. November, begannen wir die Arbeit am Gesicht, wurden aber empfindlich durch die plötzlich eintretende starke Kälte gestört, so daß wir erst Donnerstag, den 13. Dezember, ans Ziel kamen. An diesem Tage zeigte sich die Statue nach Abnahme der Pasten in ihrer ursprünglichen Reinheit und Schönheit.

Die Behandlung und Entfernung der Flecken am Granitsockel war verhältnismäßig einfach. Wir deckten dieselben wiederholt mit einer Cyankaliumpaste und fanden sie schon nach zwei Tagen völlig verschwunden.

Nachdem wir auf diese Weise unsere Aufgabe erfüllt hatten, fanden sich auf unsere Einladung hin am Samstag, den 22. Dezember, die Herren I. Bürgermeister Dr. von Erhardt, Baurat Zenetti und Bildhauer Rümann, der Vollender des Denkmals, am Monumente ein und konstatierten die vollkommene Reinigung des Standbildes in einem darüber aufgenommenen Protokolle.

Wir schließen diesen Bericht über unsere Tätigkeit am Liebig-Monumente mit dem innigen Wunsche, daß das herrliche Denkmal künftig vor frevelnden Händen bewahrt bleiben möge.

München, den 23. Januar 1884.

Dr. M. von Pettenkofer. Adolf Baeyer.
Clemens Zimmermann.

---

179. Richard Lauch: Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Additionsprodukten der unterchlorigen Säure.

(München; Ber. 18, 2287 [1885].)

Da sich die Entwickelung von Chlor beim Versetzen einer Chlorkalklösung mit einer Säure schwer vermeiden läßt, hat Carius die zu seinen Versuchen notwendige Lösung von unterchloriger Säure durch Behandlung eines Gemisches von Quecksilberoxyd und Wasser mit gasförmigem Chlor dargestellt, und spätere Experimentatoren scheinen meistens diese für die Gesundheit gefährliche und mühsame Methode beibehalten zu haben. Es war deshalb von Interesse, zu ermitteln, ob es nicht doch möglich ist, das naheliegendste und einfachste Verfahren —

bestehend in dem Ansäuern einer Chlorkalklösung — durch die Wahl einer geeigneten Säure brauchbar zu machen. Dies ist nun auch nach Versuchen, die Herr Prof. v. Baeyer angestellt hat, bei Anwendung von Borsäure möglich, und ich habe daher auf seine Veranlassung eine Reihe von Experimenten angestellt, um zu prüfen, wie weit sich diese neue und sehr bequeme Methode zur Darstellung von Additionsprodukten organischer Verbindungen verwenden läßt. Als vorläufiges Resultat hat sich dabei ergeben, daß dieses Verfahren bei Substanzen, welche leicht unterchlorige Säure addieren, sehr brauchbar ist, indessen habe ich die Grenzen der Anwendbarkeit noch nicht ermitteln können.

Wenn ich trotzdem schon jetzt eine vorläufige Mitteilung über diesen Gegenstand mache, so geschieht es, weil augenblicklich mehrere Forscher mit dem Studium der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf organische Verbindungen beschäftigt sind [1]).

Die Methode besteht einfach darin, daß eine Chlorkalklösung von bekanntem Gehalt mit überschüssiger Borsäure und darauf mit der berechneten Menge der organischen Substanz versetzt und einige Zeit unter Umschütteln im Dunkeln stehen gelassen wird, bis die Lösung nicht mehr bleichend wirkt. Darauf extrahiert man mit Äther und verfährt weiter, wie die Natur der Substanz es verlangt.

1. Äthylchlorhydrin, $C_3H_5Cl(OH)(O.C_2H_5)$.

Allyläthyläther vom Siedepunkt 64⁰ (bei 720 mm), dargestellt nach Brühl [2]) aus Allyljodid und Natriumäthylat, wurde zu der berechneten Menge der mit überschüssiger Borsäure versetzten Chlorkalklösung hinzugefügt und das Gemenge 12 Stunden unter öfterem Umschütteln im Dunkeln stehen gelassen. Hierauf wurde die Flüssigkeit samt dem Niederschlage von borsaurem Kalk wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Äthylchlorhydrin wurde durch mehrmaliges Fraktionieren rein gewonnen und zeigte dann den Siedepunkt 182 bis 184⁰ (bei 720 mm), sowie alle Eigenschaften der von Reboul [3]) und Henry [4]) beschriebenen Verbindung.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{11}O_2Cl$.
Cl	26,0	25,6 Proz.

2. Chlorbromhydrin, $CH_2Br—CHCl—CH_2OH$.

Die Darstellung dieser Verbindung aus Bromallyl und unterchloriger Säure erfolgte in derselben Weise, wie oben beschrieben wurde. Das

[1]) Reformatsky, Journ. f. pr. Chemie 31, 318. Sandmeyer, Ber. 18, 1767. — [2]) Lieb. Ann. 200, 172. — [3]) Lieb. Ann., Suppl. 1, 236. — [4]) Ber. 5, 449 und Jahresber. 1872, 331.

durch wiederholtes Fraktionieren gereinigte Produkt zeigte den Siedepunkt 197 bis 199° und sämtliche Eigenschaften der von Henry[1]) beschriebenen Verbindung.

Zwei Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden I	Gefunden II	Ber. für C_3H_6ClBrO.
AgCl + AgBr	190,98	191,25	191,06 Proz.

3. Diallyldichlorhydrin, $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$.

Das nach Berthelot und Luca[2]) aus Jodallyl mittelst Natrium dargestellte Diallyl vom Siedepunkt 58 bis 60° (bei 720 mm) wurde in der beschriebenen Weise mit unterchloriger Säure behandelt. Nach 12 stündigem Stehen wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen und getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Dichlorhydrin wurde, da es nicht ohne Zersetzung destillierbar ist, behufs Entfernung niedriger siedender Produkte im Vakuum auf 100° erhitzt. Es zeigte hierauf alle Eigenschaften des von Henry[3]) und Przybytek[4]) beschriebenen Körpers.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$.
Cl	38,4	37,9 Proz.

---

256. Mit Victor Villiger: Über das Hydrat des Sulfurylchlorids.

(München; Ber. 34, 736 [1901].)

Gießt man Sulfurylchlorid in eiskaltes Wasser, so bildet sich augenblicklich ein schön kristallisiertes Hydrat, welches auffallenderweise noch nicht bekannt zu sein scheint. Carrara und Zoppellari[5]) haben die Geschwindigkeit gemessen, mit der sich Sulfurylchlorid in Wasser löst, dabei aber die Bildung des Hydrates übersehen, weil sie nur bei Temperaturen von + 10° und + 30° arbeiteten. Diese Autoren wollten durch die Geschwindigkeit, mit der die Lösung eintritt, auch die Geschwindigkeit der Zersetzung des Sulfurylchlorids in Salzsäure und Schwefelsäure bestimmen. Sie haben dabei aber ebenfalls übersehen, daß das Sulfurylchlorid sich anfangs unverändert in Wasser löst und sich erst allmählich mit demselben umsetzt.

Zur Darstellung des Hydrates gießt man am besten erst wenig Sulfurylchlorid auf Eis und fügt mehr hinzu, wenn sich die Kristalle

---

[1]) Ber. 7, 758. — [2]) Lieb. Ann. 100, 361. — [3]) Ber. 2, 279 u. 7, 409. — [4]) Ber. 18, 1350. — [5]) Gazz. chim. 24, I, 364 [1894].

gebildet haben. Das Hydrat hat ein campherähnliches Aussehen, ist in Wasser von 0° nur wenig löslich und hält sich in kleinen Quantitäten unter eiskaltem Wasser stundenlang unverändert. Läßt man das Gemenge des Hydrates mit Wasser sich erwärmen, so scheidet sich ein Öl ab, welches unverändertes Sulfurylchlorid zu sein scheint, da das Hydrat sich beim Abkühlen von neuem bildet. Auf Ton gebracht, verflüchtigen sich die Kristalle auch bei niedriger Temperatur ziemlich rasch. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei Zimmertemperatur.

Zur Ermittelung, ob die Kristalle unverändertes Sulfurylchlorid enthalten, wurde in einer mit Eiswasser mehrmals gewaschenen Probe das Verhältnis von Chlor und Schwefelsäure bestimmt. Die Kristalle wurden mit Wasser übergossen und in einem verschlossenen Gefäße so lange stehen gelassen, bis der Geruch nach Sulfurylchlorid verschwunden war. Dann wurden Chlorwasserstoff und Schwefelsäure in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

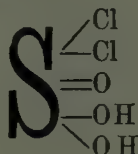
Gleiche Quantitäten der Flüssigkeit gaben: 0,5382 g Baryumsulfat und 0,6641 g Chlorsilber. Dies entspricht einem Verhältnis von $S:Cl = 1:2{,}003$, das Hydrat enthält daher unverändertes Sulfurylchlorid.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden die Kristalle nach dem Absaugen auf Ton gewogen und dann in obiger Weise auf den Gehalt an Chlorwasserstoff und Schwefelsäure geprüft.

2,28 g Substanz wurden in Wasser gelöst, die Lösung auf 500 ccm verdünnt und in je 100 ccm Schwefelsäure und Chlor bestimmt. Es wurde das Verhältnis gefunden: $SO_2:Cl:H_2O = 1:2{,}024:15{,}857$.

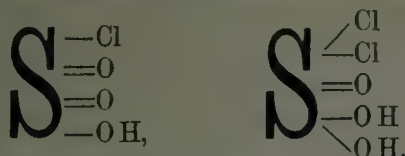
Bakhuis Roozeboom[1]) hat die Zusammensetzung des Hydrates des Schwefeldioxyds zu $SO_2 + 7\,H_2O$ gefunden, während Schönfeld[2]) dem Hydrat die Formel $SO_2 + 15\,H_2O$ zugeschrieben hatte. Die Übereinstimmung der Zahlen des letzteren mit den unserigen ist auffallend, wir wollen indessen darauf kein besonderes Gewicht legen, weil wir nicht beabsichtigen, uns mit der Frage nach dem Wassergehalte des Hydrates des Sulfurylchlorids eingehender zu beschäftigen und die Beantwortung derselben einem physikalischen Chemiker überlassen möchten.

Die Bildung des Hydrates ist insofern von Interesse, als sie wohl geeignet scheint, auf chemischem Wege die Frage zu beantworten, ob derartige Hydrate Hydrate der Anhydride oder der Säuren sind. Wenn das Sulfurylchlorid bei der Bildung des Hydrates Wasser chemisch bindet, so muß ein Körper von der Formel



[1]) Rec. trav. chim. 3, 56. — [2]) Lieb. Ann. 95, 22.

entstehen, der sich mit Wasser sofort unter Bildung von Schwefelsäure umsetzen müßte, wie es bekanntlich die ganz analog konstituierte Chlorsulfonsäure tut, die mit Wasser explosionsartig reagiert:



Wir sind aber imstande, noch einen weiteren Beweis dem beizufügen, da es gelingt, das Hydrat des Sulfurylchlorids in Gegenwart von Mononatriumcarbonat zu erzeugen, wenn man Sulfurylchlorid in eine Eisstücke enthaltende Lösung dieses Salzes einträgt. Allerdings ist die Beständigkeit des Hydrates unter diesen Umständen nur eine geringe, aber die Kristalle bilden sich doch wenigstens und halten sich eine kurze Zeit.

Da hiernach das Hydrat des Sulfurylchlorids kein chemisch gebundenes Wasser enthält, so wird man dasselbe auch von den analogen Hydraten des Kohlendioxyds und des Schwefeldioxyds annehmen müssen.

KAPITEL-VERZEICHNIS.

SACHREGISTER.

Berichtigungen zu Band I.

Seite CI ist nach Zeile 14 von oben nachzutragen:

S. Niementowski, Zur Kenntnis der Anhydroverbindungen, Ber. 20, 1874 [1887].

„ 11, Zeile 7 von unten lies: $AsMe_2'''Cl_3$ statt $AsMe_2'''Cl_2$.

„ 11, „ 5 von unten lies: $C_6H_4''Cl_2$ statt $C_6H_4''Cl$.

„ 48, „ 9 von unten lies: 3 H statt 3 N.

„ 86, „ 4 von oben lies: Violantin statt Violatin.

„ 371, „ 14, 16 und 20 von unten lies: Cinnamenyl- statt Cinnamyl-.

„ 908, „ 13 von unten lies:



Berichtigungen zu Band II.

Seite 119, Zeile 4 von unten lies: Baeyer statt Bayer.

„ 249, „ 11 von unten lies:



Seite 410, Tabelle lies:

{ Dichlortetrahydrocarvon, Dibromtetrahydrocarvon } statt { Dichlordihydrocarvon. Dibromdihydrocarvon.

Seite 428, Zeile 8 von oben lies: Eucarvon statt Eucaron.

„ 447, „ 18 von unten lies: 2,6- statt 2,4-.

„ 533 soll die Formel für Oxybromtetrahydrocarvon lauten:

